



Національний університет
водного господарства
та природокористування

Л. Й. Дворкін

ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ



Навчальний посібник

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет водного господарства
та природокористування

Л.Й. ДВОРКІН

**ВЛАСТИВОСТІ
МІНЕРАЛЬНИХ БУДІВЕЛЬНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Рівне – 2019

УДК
Д

Рецензенти:

Мішутін А. В., доктор технічних наук, професор, Одеська державна академія будівництва та архітектури;

Лавовська С.Д., М. Т., доктор технічних наук, професор, Науково-дослідного інституту будівельних матеріалів і виробів, м. Київ

*Рекомендовано вченою радою Національного університету
водного господарства та природокористування.
Протокол № 1 від 25 січня 2019 р.*

Л.Й.Дворкін

Д Властивості мінеральних будівельних матеріалів: навч. посіб.
– Рівне : НУВГП, 2019. – 418 с.

ISBN

У навчально-практичному посібнику висвітлюється комплекс розділів будівельного матеріалознавства, що розглядають шляхи формування необхідних фізико-механічних властивостей основних мінеральних будівельних матеріалів. Показано можливості регулювання властивостей матеріалів при зміні їх структури і складу. Розглянуто основні методи призначення складів будівельних матеріалів, що забезпечують комплекс необхідних властивостей, способи отримання матеріалів і модифікування їх якісних параметрів.

Книга призначена для студентів і аспірантів будівельних університетів і факультетів, а також інженерно-технічних працівників будівельних організацій і підприємств з виготовлення будівельних матеріалів.

УДК

ISBN

© Л.Й. Дворкін, 2019
© Національний університет
водного господарства та
природокористува

ЗМІСТ

| | |
|---|------------|
| ПЕРЕДМОВА | 5 |
| ВСТУП | 6 |
| 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА СТАНДАРТИЗАЦІЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 13 |
| 1.1 Основні поняття та класифікація будівельних матеріалів | 13 |
| 1.2 Стандартизація та оцінка якості матеріалів | 19 |
| 1.3 Будівельні матеріали як стохастичні об'єкти | 24 |
| 2. СТРУКТУРА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 28 |
| 2.1 Атомно-молекулярна структура матеріалів | 28 |
| 2.2 Наноструктура матеріалів | 44 |
| 2.3 Мікроструктура матеріалів | 52 |
| 2.4 Макроструктура матеріалів | 60 |
| 3. ОБҐРУНТУВАННЯ СКЛАДІВ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 65 |
| 3.1. Термодинамічний метод і діаграми стану | 65 |
| 3.2 Моделювання у дослідженнях будівельних матеріалів | 76 |
| 4. ЗАГАЛЬНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ОТРИМАННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 97 |
| 4.1 Фізико-хімічні процеси | 97 |
| 4.2 Основні технологічні процеси | 105 |
| 5. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ | 135 |
| 5.1. Механічні властивості | 135 |
| 5.2. Фізичні властивості | 156 |
| 5.3. Хімічні властивості | 183 |
| 6. ПРИРОДНІ КАМ'ЯНІ МАТЕРІАЛИ | 187 |
| 6.1. Види і властивості мінералів | 187 |
| 6.2. Гірські породи | 196 |

| | |
|--|------------|
| 6.3. Основні властивості гірських порід..... | 199 |
| 7. КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ..... | 208 |
| 7.1. Склади керамічних мас..... | 208 |
| 7.2. Процеси випалу та спікання | 215 |
| 7.3. Структура та властивості керамічних матеріалів..... | 219 |
| 8. СКЛО ТА СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ | 229 |
| 8.1. Силікатні розплави та склоподібний стан | 229 |
| 8.2. Види скла. Властивості будівельного скла..... | 233 |
| 8.3. Склокристалічні матеріали..... | 250 |
| 9. МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ..... | 255 |
| 9.1. Класифікація в'язучих матеріалів | 255 |
| 9.2. Гіпсові в'язучі..... | 257 |
| 9.3. Будівельне вапно | 276 |
| 9.4. Портландцемент..... | 294 |
| 10. ЦЕМЕНТНІ БЕТОНИ..... | 321 |
| 10.1. Структура бетону..... | 322 |
| 10.2. Міцність бетону..... | 325 |
| 10.3. Деформативні властивості..... | 340 |
| 10.4. Стійкість бетону до температурно-вологісних впливів. Корозійна стійкість..... | 348 |
| 10.5. Проектування складів бетону з заданими властивостями..... | 364 |
| 11. МЕТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ..... | 380 |
| 11.1. Структура металів і сплавів..... | 380 |
| 11.2. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів..... | 386 |
| 11.3. Вуглецеві та леговані сталі..... | 390 |
| 11.4. Термічна обробка сталі | 399 |
| 11.5. Чавуни..... | 406 |
| 11.6. Сплави кольорових металів..... | 408 |
| 11.7. Корозія металів..... | 413 |
| Література..... | 416 |

ПЕРЕДМОВА

Теоретичною базою будівельного матеріалознавства є комплекс закономірностей, що зв'язують структуру, склад і властивості матеріалів. Ці закономірності сформувалися і розвиваються в тісному взаємозв'язку науки про будівельні матеріали з фундаментальними науками.

У даній книзі розглянуто теоретичні основи формування властивостей провідних мінеральних будівельних матеріалів. Автор прагнув доступно викласти комплекс базових питань будівельного матеріалознавства, важливих при вивченні цієї дисципліни, студентами будівельних спеціальностей вищих навчальних закладів. На нашу думку книга буде корисною також для фахівців-будівельників та сприяти поглибленому розумінню ними шляхів спрямованого формування структури і властивостей матеріалів, застосуванню ефективної технології їх виготовлення і раціонального застосування.

Будівельне матеріалознавство динамічно розвивається, збагачується новими експериментальними даними і результатами впровадження передових технологій. Автор сподівається, що дана книга з часом буде доповнена і відкоригована в тому числі з урахуванням зауважень і пропозицій читачів.

Автор вдячний рецензентам, зауваження яких враховані при підготовці книги до видання. Автор вдячний також інженерам Л.І. Ніхаєвій, Л.А. Мацько і А.В. Киц за технічну допомогу при підготовці книги до видання.

ВСТУП

Будівельне матеріалознавство – наука, що вивчає зв'язки між складом, структурою, властивостями матеріалів, параметрами їх отримання і застосування.

Воно сформувалося в результаті накопичення великого фактичного матеріалу, що зумовило можливість переходу від окремих залежностей, що характеризують технологію, структуру, властивості окремих видів матеріалів до загальних закономірностей, справедливих для усієї сукупності будівельних матеріалів або великих їх груп.

Умовно можна виділити 3 періоди розвитку будівельного матеріалознавства:

Перший період починається у глибоку давнину, коли давньо-грецькими філософами Демокритом (близько 460 до н.е.) та Епікуром (341-270 до н.е.) в результаті спостережень за властивостями природних каменів, кераміки, металів було запропоновано вчення про атомну будову різних речовин.

Уже у відомих давньоримських трактатах значне місце відводилося будівельному мистецтву, у т.ч. отриманню будівельних матеріалів. Вивчення давньоримських трактатів через багато століть, коли вже була створена певна наукова база сприяло розвитку деяких фундаментальних ідей будівельного матеріалознавства, наприклад, ідеї пуцоланізації цементів, розчинів і бетонів з метою збільшення їх водо- і корозійної стійкості, введення органічних добавок у розчини та бетони для збільшення їх пластичності та довговічності та ін.

Відомо, що середньовіччя характеризувалось певним зниженням рівня будівельних технологій, якості матеріалів, які застосовувались. Розвиток наукового матеріалознавства став можливим лише після того, як були сформульовані основні закономірності природничих наук, що визначають будову і властивості речовин, умови проходження та особливості хімічної взаємодії речовин, процесів розчинення, кристалізації, спікання, плавлення та ін.

Значний вклад у формування науки про будівельні матеріали був зроблений великим натуралістом М.В. Ломоносовим. У 1748 р М.В. Ломоносовим створена хімічна лабораторія, де проводилася

інтенсивна дослідницька робота з хімії та технології скла. У 1748-1752 рр. він розробив понад 2000 складів кольорового скла.

М.В. Ломоносов у своєму “Курсі істинної фізичної хімії” дав наукове обґрунтування процесів спікання, склоутворення, випалу та забарвлення скла.

У цей же період успішно працює в області кераміки Д.І. Виноградов. У його роботі “Обстоятельное описание чистого порцелана” (1752 р.) він описує рецепти та технологію виготовлення високоякісного фарфору та глазурі.

З розвитком будівництва та промисловості в країнах, що розвиваються, в другій половині XVIII ст., перш за все, у Великобританії пов'язані розробки технологій і дослідження нових будівельних матеріалів. Найбільший внесок у розвиток технології і науки про в'язучі матеріали, розчини та бетони зроблений англійськими дослідниками Д. Смитом і Д. Паркером, які запропонували гідралічне вапно та романцемент.

У 1818 р. французький вчений Луї Жозеф Віка опублікував роботу “Експериментальні дослідження будівельного вапна, бетонів і звичайних розчинів”. У ній запропонована класифікація гідралічного вапна залежно від масового співвідношення кремнезему та глинозему до оксиду кальцію. Ця класифікація застосовується до теперішнього часу.

Французький інженер, професор Петербурзького інституту корпусу інженерів шляхів сполучення Антуан де Шарлевіль опублікував у 1822 р. “Трактат про мистецтво виготовляти хороші будівельні розчини”, в якому наводить результати досліджень вапняних порід Петербурзької губернії з метою отримання повітряного та гідралічного вапна. У трактаті викладаються основи технології отримання гідралічних добавок, спосіб підбору складу розчинів.

Ідея отримання гідралічного в'язучого випалюванням штучної суміші вапнякового та глинистого компонента була розвинена незалежно один від одного Джозефом Аспдіном (Англія) та Єгором Челієвим (Росія). Д. Аспдін отримав (1824 р.) патент на “удосконалення способу отримання штучного каменю”, який названий ним портландцементом (через схожість з вапняками з каменоломень на острові Портленд). Цемент Д. Аспдіна був використаний у 1828 р. в роботах при будівництві тунелю під Темзою.

У соту річницю винаходу Аспдіна в залі Міської Ради Лідса Американською Портландцементною асоціацією була встановлена меморіальна бронзова дошка «В пам'ять Джозефа Аспдіна з Лідса, ... чий винахід портландцементу ... з подальшим протягом століття удосконаленням в його виробництві і використанні зробило весь світ його боржником».

Е. Челієв запропонував виготовляти цемент із суміші вапна та глини при ретельному змішуванні компонентів і випалюванні при температурі “білого жару” (1100...1200° С). Для поліпшення якості готового цементу Е. Челієв рекомендував додавати в нього гіпс. Цемент Е. Челієва був використаний у відновлювальних роботах у Москві після війни 1812 р. Результати роботи Е. Челієва викладені в книзі “Повна настанова як виготовляти дешевий і кращий мергель або цемент, дуже міцний для підводних будівель, як-то каналів, мостів, басейнів, гребель, погребів та штукатурки кам'яних і дерев'яних будівель” (1825 р.) .

Англійський винахідник І.Ч. Джонсон вже в 40-х роках ХІХ ст. істотно удосконалив технологію портландцементу, знайшовши необхідне співвідношення вапняку і глини в сировинній суміші і застосувавши підвищену температуру для оплавлення сировини і утворення клінкеру.

Другий етап розвитку науки про будівельні матеріали починається з другої половини ХІХ ст., коли порівняно швидко розвивається виробництво нових матеріалів. На основі винаходу англійського вченого У. Ніколя була сконструйована поляризаційна призма і на її основі створений поляризаційний мікроскоп, що дозволив створити кристалооптичний метод вивчення різних мінералів. Перші капітальні праці з петрографії – науки про гірські породи, які є основною сировиною для виробництва будівельних матеріалів, вийшли в Німеччині (Ф. Циркель і Х. Розенбуш) і Франції (А. Мішель-Леві, Фуке).

У 1875 р. Є.С. Федоров створив теорію просторових груп, що визначила закони просторової симетрії кристалічних решіток. Ця теорія стала базовою для запропонованого в 1912 р. рентгеноструктурного аналізу. Видатні роботи з синтезу мінералів, їх систематики були виконані Ф.Ю. Левінсоном-Лессінгом. Пізніше знамениті роботи з геохімії, що мають

неоціненне значення для розвитку фізичної хімії та петрографії силікатів, були виконані В.І. Вернадським і О.Є. Ферсманом.

Розвиток будівельного матеріалознавства нерозривно пов'язаний з розвитком техніки випробувань і методів досліджень. Основи фізико-механічних випробувань провідних будівельних матеріалів у Росії були розроблені М.А. Белелюбським. З 60-х років XIX ст. у будівництві все більш панівні позиції починає займати портландцемент.

Перші цементні заводи були збудовані в Англії, а потім виробництво цементу поширилося по всьому світу. Основний агрегат для виробництва цементного клінкеру – обертюва піч була винайдена в 1877 р. (патент Кремптона і Ренсома). Одна з перших печей мала довжину 11 м і діаметр 1,5 м, а в 1900 р. вже були печі діаметром 2 м і завдовжки 35 м. Їх добува продуктивність становила 30 т (сучасні обертюві печі мають діаметр до 7 м і довжину до 230 м і продуктивність до 3000 т на добу). Дробарку (млин) для подрібнення клінкеру винайшов в 1892 р. французький інженер Девідсен. Всередині вона була футерована кварцовими плитками, а як тіла, що мелють використовувалася морська галька.

У Росії перший цементний завод з виробництва портландцементу був побудований в 1856 р. в Гродзеці. У 60-х і наступних роках XIX ст. були побудовані заводи в Ризі, Новоросійську, Щурові, Брянську та інших містах. В Україні перші цементні заводи були введені в Амвросіївці (Донецька обл.) у 1896 р. і Здолбунові (Рівненська обл.) у 1898 р. На час першої світової війни цементні заводи Російської імперії мали загальну річну продуктивність близько 1,6 млн т.

У 1898-1900 і 1913-1914 рр. Росія займала третє місце в Європі з виробництва цементу.

У кінці XIX ст. інтенсивно розвиваються експериментальні дослідження хіміко-мінералогічного складу цементу, пропонуються основні теоретичні гіпотези механізму його твердіння.

Відомий французький хімік Ле Шательє, використовуючи оптичні методи та Х-промені, показав в 1882 р., що портландцементний клінкер містить 4 основних мінерали, названі в 1897 р. Торнебомом алітом, белітом, целітом і фелітом. Ле Шательє в 1887 р. опублікував кристалізаційну теорію твердіння цементу.

У цей же період (1893 р.) німецький хімік В. Міхаеліс пропонує колоїдну теорію твердіння.

У Росії в розвиток науки про цементи та бетони в XIX ст. видатний внесок внесли М.А. Белелюбський, М.М. Лямін, І.Г. Малюга, Д.І. Менделєєв, О.Р. Шуляченко. У 1881 р. були розроблені перші норми на портландцемент з методами визначення його властивостей. Д.І. Менделєєвим у книзі “Основи хімії” (1868-1870 рр.) розглянуто ряд питань хімії цементів, і, зокрема, зроблена спроба пояснити гідралічні властивості цементів, висловлено ряд важливих припущень, наприклад, про існування серед силікатів речовин перемінного складу, про можливість заміщення в алюмосилікатах глинозему кремнеземом, які потім були підтверджені експериментально.

З 1872 року став випускатися журнал “Зодчий”, а з 1903 р. журнал “Цемент”. З 1885 по 1912 р. відбулося 14 з’їздів, присвячених проблемам нормування якості цементу і бетонів, методам їх випробування, вивченню процесів їх твердіння і стійкості в агресивних середовищах.

У XIX ст. був запропонований основний конструкційний матеріал нашого часу – залізобетон. За впливом на розвиток світової цивілізації винахід залізобетону можна поставити в один ряд з відкриттям електрики або появою авіації. Практичне застосування цих відкриттів у країнах Європи та Північної Америки почалося приблизно одночасно. Спочатку з армоцементу були виготовлені човен (Ж. Ламбо, 1848 р.), садові діжки (Ж. Моньє, 1849 р.), а потім французький винахідник Моньє в 1867 р. отримав патенти на виготовлення залізобетонних будівельних виробів.

У 1861 р. видатний російський хімік О.М. Бутлеров розробив теорію будови органічних речовин, яка значною мірою сприяла синтезу різноманітних полімерних матеріалів.

З розвитком хімічної науки, створенням фізичної та колоїдної хімії, фізичної хімії силікатів, хімії високомолекулярних сполук була створена база для вивчення процесів тверднення в’язучих матеріалів, отримання кераміки та скла, асфальтових матеріалів і пластичних мас з необхідними властивостями.

У XX ст. будівельне матеріалознавство інтенсивно розвивалося за всіма основними напрямками. Цьому сприяв інтенсивний роз-

виток різних галузей будівництва і створення в країнах з розвине-ною економікою потужної промисловості будівельних матеріалів.

Розвиваються основи фізичної хімії та петрографії різних оксидних і силікатних систем. Досягла значних успіхів наука про цементи та інші в'язучі. Інтенсивно розвивається теорія твердіння в'язучих речовин і створено багато в'язучих матеріалів різного призначення. Цьому сприяли основоположні роботи О.О. Байкова, П.О. Ребиндера, В.М. Юнга, П.П. Буднікова, Ю.М. Бутта, В.В. Тімашева та ін.

Сформувалася як один з основних розділів будівельного матеріалознавства наука про бетони. Розроблено методи проектування складів бетону, основи теорії міцності та технології бетону (Д. Абрамс, Ф. Мак-Мілан, Т. Пауерс, О. Граф, І. Боломей, Р. Лерміт, М.М. Беляєв, С.А. Миронов, М.А. Попов, Б.Г. Скрамтаєв, І.М. Ахвердов, Ю.М. Баженов та ін.). У працях В.М. Москвіна, В.І. Бабушкіна, О.П.Мчедлова-Петросяна, Г.І. Горчакова, Ф.М. Іванова, В.Б. Ратинова, С.В. Шестоперова та ін. розроблена загальна фундаментальна теорія корозії бетону та залізобетону.

Розвитку будівельної кераміки значною мірою сприяли дослідження П.А. Земятченського, А.І. Августинніка, П.П. Буднікова. Вони розробили теоретичні питання глинознавства, розкрили процеси, що відбуваються при випалюванні глин та іншої керамічної сировини. Численні хімічні та фізико-хімічні дослідження виконані в області скла, ситалів і багатьох інших будівельних матеріалів.

Вивчення складу та структури будівельних матеріалів, фазових перетворень у матеріалах в процесі їх отримання та експлуатації стало можливим завдяки широкому застосуванню хімічних, фізико-хімічних та фізико-механічних методів досліджень. Завдяки основним роботам акад. П.О. Ребиндера та його наукової школи розвивається фізико-хімічна механіка бетону та інших будівельних матеріалів, що дозволяє активно керувати їх властивостями, змінюючи їхню дисперсність, поверхневу активність, застосовуючи добавки-модифікатори, тощо.

Третій етап розвитку будівельного матеріалознавства охоплює період з другої половини ХХ ст. до теперішнього часу. У цей період створені нові ефективні матеріали, потужні технологічні лінії з виробництва основних будівельних матеріалів, що

включають високопродуктивні випалювальні та мелючі агрегати, дробильне, змішуюче та інше обладнання, системи аспірації, пиловловлювання та ін. Розробляються та впроваджуються автоматизовані системи управління технологічними процесами. Із застосуванням бетону, залізобетонних конструкцій, інших будівельних матеріалів зводяться унікальні гідротехнічні, промислові, транспортні споруди.

На сучасному етапі будівельне матеріалознавство, задовольняючи запити будівельної практики, розвивається з урахуванням необхідності забезпечення високої якості матеріалів і виробів, їх надійності та довговічності при раціональному використанні природних ресурсів, енергозбереження, підвищення екологічної безпеки промислового виробництва.

Для нових технологій обов'язковими ознаками є ресурсозбереження та екологічна безпека при високому рівні комплексної механізації і автоматизації виробничих процесів. Перспективними напрямками розвитку технології будівельних матеріалів є нанотехнології.

Розвиток будівельного матеріалознавства тісно пов'язаний з розвитком технології фундаментальних і прикладних наук, що дозволяють осмислити та пояснити особливості структури конкретних матеріалів, залежності, що зв'язують її з їх властивостями. Все більшого значення набувають теоретичні дослідження, пов'язані з моделюванням структури матеріалів і на їх основі розробки принципів спрямованого структуроутворення, синтезу будівельних матеріалів із заданими властивостями. Ефективними є дослідження із застосуванням комп'ютерних технологій, спрямовані на оптимізацію властивостей матеріалів і технологічних режимів їх виробництва. Особливе техніко-економічне та екологічне значення мають дослідження можливості та ефективності застосування в різних технологіях техногенної сировини та відходів промисловості.

В Україні над актуальними проблемами будівельного матеріалознавства ефективно працюють наукові школи, створені такими видатними вченими як В.І. Бабушкін, В.Д. Глуховський, О.П. Мчедлов-Петросян, О.О. Пашенко, Л.Г. Шпинова. Їх розробки отримали світове визнання і активно впроваджуються в практику.

1. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА СТАНДАРТИЗАЦІЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

До будівельних матеріалів (від лат. *materia* – речовина) належать речовини та суміші речовин, які мають властивості, що дозволяють їх використовувати при зведенні будівель і споруд. У будівництві застосовують надзвичайно велику кількість матеріалів, яка інтенсивно збільшується з кожним роком. Функціональна відповідність матеріалів, їх надійність, технологічність, екологічна безпека забезпечуються при достатній відповідності певних якісних показників вимогам державних стандартів, технічних умов та інших чинних нормативних документів.

1.1. Основні поняття та класифікація будівельних матеріалів

Властивості будівельних матеріалів визначаються їх складом та структурою.

Склад матеріалів характеризується вмістом окремих хімічних сполук (*хімічний склад*), мінералів (*мінералогічний склад*), частин або фаз однорідних за хімічним складом і фізичними властивостями, обмежених поверхнею розділу (*фазовий склад*) та кількістю окремих компонентів – речовин, що утворюють даний матеріал (*речовинний склад*) .

Більшість будівельних матеріалів належить до гетерогенних *дисперсних систем*, що складаються з двох або більше фаз. У дисперсних системах одна або кілька речовин (*дисперсна фаза*) є частинками або порами, розподіленими в навколишньому *дисперсійному середовищі*. Дисперсні системи поділяють на грубодисперсні та тонкодисперсні. Останні називають також *колоїдними системами*. У грубодисперсних системах частинки мають розміри від 1 мкм і вище, їх питома поверхня не більше $1 \text{ м}^2/\text{г}$, в колоїдних від – 1 нм до 1 мкм, питома поверхня може досягати сотень $\text{м}^2/\text{г}$.

У будівельних матеріалах, які належать до дисперсних систем, дисперсну фазу найбільш часто складають тверді частинки. Це різноманітні порошки, суспензії, пасти, пластично-в'язкі суміші, в'язучі речовини, пластмаси, лакофарбові сполуки, ке-

рамічні маси, розчини та бетонні суміші, розплави склоподібних речовин, тощо У деяких матеріалах дисперсна фаза може бути рідкою (полімерні емульсії) або газоподібною (пористі гірські породи, ніздрюваті бетони, піноскло, пінопласти та ін.).

Структура матеріалів характеризує особливості їхньої будови у т.ч. розміщення у просторі окремих фаз і компонентів, характер зв'язків між ними.

Єдиної класифікації будівельних матеріалів не розроблено, існує дуже багато класифікаційних ознак і між окремими групами матеріалів існує складна структура зв'язків.

Класифікаційні ознаки будівельних матеріалів поділяють на фізичні, хімічні, фізико-хімічні, механічні, структурні, технологічні та функціональні.

За походженням будівельні матеріали поділяють на природні та штучні. Природні матеріали отримують з природної сировини шляхом механічної обробки без зміни їхнього хімічного складу та структури.

За винятком природних каменів та деревини, будівельні матеріали – це штучні продукти, в основі отримання яких лежать хіміко-технологічні процеси. Штучні матеріали за складом та властивостями можуть істотно відрізнятися від природної сировини.

Поширеною є класифікація будівельних матеріалів за призначенням. Запропоновано розділяти будівельні матеріали за призначенням на: матеріали, придатні для несучих конструкцій, і матеріали спеціального призначення. До першої групи входять природні та штучні кам'яні матеріали, метали, конструкційні пластмаси та лісові матеріали, в другу – теплоізоляційні, акустичні, гідроізоляційні, покрівельні, герметизуючі, оздоблювальні, антикорозійні та вогнетривкі матеріали.

Матеріали для несучих конструкцій підбирають з урахуванням особливостей конструктивних елементів і техніко-економічних обґрунтувань. З цією метою широко використовують сталевий і алюмінієвий прокат, бетон і залізобетон, цеглу, клеєну деревину та ін.

Матеріали для огорожувальних конструкцій є самонесучими і не підпадають під вплив великих навантажень. Зовнішні огорожувальні конструкції можуть сприймати снігові та вітрові

навантаження, а також піддаватися агресивному впливу навколишнього середовища. Матеріали, що займають конструктивний простір між несучими елементами, повинні бути легкими і мати низьку теплопровідність.

Оздоблювальні матеріали надають поверхням конструкцій будівель і споруд захисні та декоративні властивості. Розрізняють оздоблювальні та оздоблювально-монтажні матеріали. Перші застосовують для влаштування захисно-декоративних покриттів на поверхні конструкцій (штукатурка, лаки, фарби, шпалери), інші об'єднують як оздоблювальні, так і конструктивні функції при влаштуванні покриттів (склоблоки, профільне скло, деревностружкові та деревоволокнисті плити, азбестоцементні та алюмінієві вироби).

Функціональне призначення *теплоізоляційних матеріалів* полягає у зменшенні втрат теплоти при експлуатації будівель і споруд, а також теплових агрегатів і трубопроводів. *Конструкційно-теплоізоляційні матеріали* використовують для самонесучих конструкцій будівель і малоповерхових несучих конструкцій (пористі бетони, арболіт, фіброліт та ін.).

До теплоізоляційних матеріалів за структурою близькі *акустичні матеріали*, які призначені для зниження енергії звукових коливань (рівня шуму). Їх поділяють на звукопоглинаючі та звукоізоляційні.

Для захисту будівельних конструкцій будівель і споруд від впливу води та водних розчинів агресивних речовин застосовують *гідроізоляційні матеріали*. Залежно від призначення такі матеріали поділяють на антифільтраційні, антикорозійні та герметизуючі.

Верхнім водозахисним шаром у конструкції дахів є покрівельне покриття. Деякі матеріали (рулонні, мастики) можна використовувати як для покрівель, так і для гідроізоляції, а інші (азбестоцементні листи, черепиця, покрівельна сталь) тільки для покрівель.

До будівельних матеріалів належать також *санітарно-технічні вироби* – ванни, раковини, мийки, прилади для опалення кухонь, обладнання санвузлів.

До окремої групи належать *будівельні матеріали спеціального призначення* – дорожні, жаростійкі, кислотостійкі, електротехнічні, трубопровідні та ін.

Розгорнута класифікаційна система для штучних будівельних матеріалів запропонована І.О. Рибьєвим. В її основу покладено виділення трьох типів матеріалів: 1) тверднучих при звичайних температурах; 2) в умовах автоклавів, тобто при підвищених температурах і тиску пари; 3) при охолодженні вогняно-рідких розплавів, що виконують функцію в'язучих речовин. У межах кожного типу штучні матеріали групують залежно від виду в'язучих речовин. У матеріалах безвипалювального типу цементуюча частина представлена неорганічними, органічними та комплексними в'язучими, випалювального – керамічними, скляними, шлаковими та ін. розплавами. У матеріалах автоклавного типу застосовують в'язучі автоклавного твердіння. Дана класифікаційна схема є, як зазначає і сам її автор, неповною і умовною, не завжди дозволяє провести чітку межу між окремими типами і групами матеріалів.

У будівельному матеріалознавстві найбільшого поширення набула змішана система класифікації будівельних матеріалів, в якій враховується комплекс різних ознак – склад сировини та готових продуктів, їх структура і призначення.

Будівельні матеріали здебільшого належать до *композиційних матеріалів* (композитів). Композиційними називають природні чи штучні гетерогенні матеріали, загальною ознакою яких є наявність поверхні розділу між компонентами (фазами), які їх утворюють. У композиційному будівельному матеріалі (КБМ) розрізняють першу фазу, або матрицю – безперервний сполучний компонент, що знаходиться в твердому кристалічному або аморфному стані, і другу фазу – речовину або декілька речовин, диспергованих у матриці, які можуть перебувати в будь-якому агрегатному стані.

В якості другої фази КБМ служать тонкодисперсні порошкоподібні або волокнисті матеріали різної природи, які є зміцнюючими або армуючими компонентами. Порошкоподібні або зернисті наповнювачі (заповнювачі), особливо часто вводяться в будівельні композити, покращуючи ряд їх властивостей, сприяють також зменшенню витрат зв'язуючого компонента і здешевленню матеріалів.

Матриця забезпечує монолітність композитів, фіксує форму виробів, розподіляє діючі напруження по об'єму матеріалу.

Матеріал матриці визначає метод виготовлення виробів, можливість виконання конструкцій із заданими параметрами.

За призначенням КБМ поділяють на силові, несилові та спеціальні. Силові КБМ (склопластики, азбестоцемент, бетони та ін.) повинні мати відповідні механічні властивості, що дозволяють сприймати значні навантаження. До несилових КБМ, що не призначені для сприйняття значних навантажень, належать, наприклад, теплоізоляційні матеріали на основі різних волокон (фіброліт, мінераловатні плити та ін.), піно- і газобетони, піноскло, пінопластики.

КБМ спеціального призначення можуть працювати в умовах високих температур (жаростійкі, вогнестійкі), хімічної агресії (луго- і кислотостійкі), електричної напруги (електроізоляційні, електропровідні). До них належать також звуко- і теплоізоляційні, декоративні, безусадочні, розширні та інші КБМ.

За матеріалом матриці КБМ поділяють на цементні, гіпсові, керамічні, металеві та ін. Наповнювачі досить різноманітні. У табл. 1.1 наведені приклади КБМ із застосуванням волокнистих і шаруватих наповнювачів, використаних як зміцнюючі компоненти. Армування КБМ волокнами може бути як орієнтоване (залізобетон, склоцемент, склопластики), так і дисперсне (фібробетон).

Таблиця 1.1

Приклади армованих КБМ

| Матриця | Армуючий компонент | Будівельний матеріал |
|---|--|--|
| Скляні та керамічні матеріали | | |
| Скло | металічна сітка полімерна плівка кристалічні включення | армоване скло триплекс (багатошарове скло) ситали, шлакоситали |
| Випалена глина | каолінові, мулітові, корундові, вуглецеві волокна | вогнетривкі та спеціальні керамічні матеріали |
| Матеріали на основі неорганічних в'язучих речовин | | |
| Неорганічні гідралічні в'язучі речовини | сталъна, базальтова, полімерна фібра металічна арматура азбест деревне волокно та дробленка | фібробетони залізобетон азбестоцемент арболіт, фіброліт |

продовження табл. 1.1

| Матриця | Армуючий компонент | Будівельний матеріал |
|---|---|--|
| Гіпсові в'язучі речовини магнезійальні в'язучі | картон паперова макулатура деревна стружка деревна тирса | гіпсокартонні листи гіпсоволокнисті листи гіпсостружкові плити ксилоліт |
| Матеріали на основі деревини | | |
| Полімерні в'язучі речовини | шпон стружка волокна | фанера, клеєна деревина деревностружкові плити деревноволокнисті плити |
| Бітумні, дьогтеві та полімерні матеріали | | |
| Бітум та бітумно-полімерні в'язучі речовини | картон, фольга, скловолокно, азбест | руберойд, фольгоізол, склоруберойд, гідроізол |
| дьоготь полімерні в'язучі | картон скляне волокно ткані та неткані матеріали | толь склопластик лінолеум, коврові покриття та ін. |

Особливо поширені КБМ з зернистими наповнювачами (бетони, розчини, мастики). При малому вмісті наповнювача (заповнювача) властивості КБМ визначаються в основному властивостями матриці, а у разі збільшення вмісту наповнювача їх властивості можуть істотно змінюватися, набуваючи специфічних ознак, які властиві тільки даному виду КБМ.

Різновидом композиційних матеріалів є *штучні будівельні конгломерати* (ШБК). За І.О. Риб'євим штучними будівельними конгломератами називають матеріали, в яких заповнювач цементується в'язучими речовинами або первинними зв'язками (хімічними, електричними, металевими та ін.) у моноліт. До природних конгломератів належать гірські породи, до штучних – перш за все різні бетони та розчини. У класифікації ШБК запропоновано виділяти два типи таких матеріалів – безвипалювальні, які утворюються в результаті низькотемпературних фізико-

хімічних процесів твердіння в'язучих речовин, і випалювальні, утворені при охолодженні з розплавів або контактному спіканні.

Сировинними компонентами будівельних матеріалів можуть бути тверді, рідкі та газоподібні речовини. Велика частина твердої сировини представлена гірськими породами, деревиною та промисловими відходами (шлаки, золи, відсів та ін.). Рідкими сировинними матеріалами є нафтопродукти, рідкі відходи хімічних підприємств, водні розчини. Переробляючи нафту і кам'яне вугілля, отримують газоподібні продукти, які можна використовувати для виробництва полімерних матеріалів.

З неорганічних сировинних матеріалів найбільш розповсюджені силікати, що переважають (66,5%) у складі земної кори. До мінеральної сировини багатоцільового призначення належать глина, карбонатні породи, піски та ін.

1.2. Стандартизація та оцінка якості матеріалів

Основні вимоги до якості матеріалів і виробів масового застосування встановлюються Державними стандартами (ДСТ), галузевими стандартами (ГСТ), стандартами підприємств (СТП), технічними умовами (ТУ). У цих нормативних документах можуть міститися терміни та визначення, короткий опис матеріалів і способи їх виготовлення, вимоги до якості, правила транспортування, приймання та зберігання, а також методи випробувань.

Поряд з національними в системі стандартизації знаходять застосування стандарти ISO – Міжнародної організації зі стандартизації.

Вказівки щодо застосування будівельних матеріалів і вимоги до їх властивостей наведені також у будівельних нормах і правилах, де регламентуються основні положення будівельного проектування і виробництва.

Нормативні вимоги до провідних властивостей матеріалів, що визначають їх застосування, виражені у вигляді марок або класів. *Марка* обчислюється зазвичай як середнє арифметичне результатів випробувань певного числа зразків, *клас* є чисельною характеристикою певної властивості матеріалу, що приймається з гаран-

тованою забезпеченістю, тобто з урахуванням її можливого діапазону, що вимірюється статистичними показниками.

Методичною основою стандартизації розмірів при проектуванні і виготовленні будівельних виробів є Модульна координація розмірів у будівництві (МКРБ), що дозволяє уніфікувати кількість типорозмірів і забезпечити взаємозамінність виробів з різних матеріалів. *Основний модуль* (М) становить 100 мм. Розміри об'ємно-планувальних параметрів будівель і споруд (ширину прольотів, крок колон, рам) і великих будівельних виробів (стінових панелей, блоків, плит) призначають кратними укрупненим модулям (2 м, 3 м, 6 м, 12 м, 30 м, 60 м). Для призначення малих розмірів конструктивних елементів і деталей поряд з основним використовують *дробові модулі*, мм: 1 (1/100 м), 2 (1/50 м), 5 (1/20 м), 10 (1/10 м), 20 (1/5 м), 50 (1/2 м).

Якість матеріалів характеризує ступінь їх відповідності вимогам споживача. Використовуються різноманітні методи визначення показників якості: *інструментальний* – вимірювання властивостей приладами; *органолептичний* – оцінка властивостей аналізом відчуттів людини, порівнянням досліджуваних матеріалів, що досліджуються, з еталоном; *експертний*, оснований на оцінках досвідчених фахівців-експертів; *соціологічний*, оснований на аналізі оцінок споживачів продукції; *розрахунковий* – розрахунок показників якості залежно від параметрів його складу та структури з урахуванням особливостей технологічного процесу.

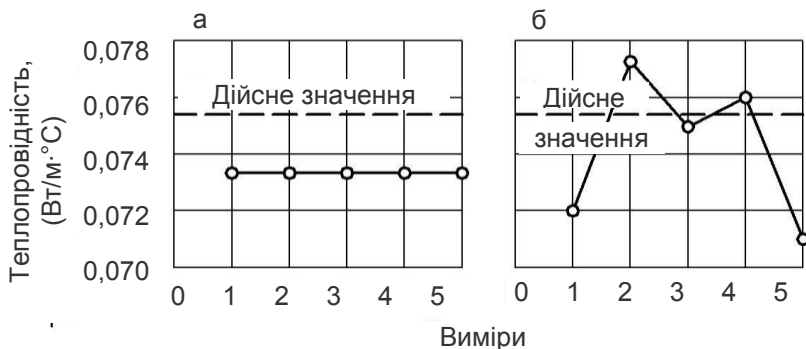


Рис. 1.1. Приклад похибок вимірювань:
а - систематична; б - випадкова

Найбільш широко застосовуються інструментальні методи оцінки якості матеріалів. Інструментальні методи базуються на *метрології* – науці про вимірювання, методи і засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності. Результати всіх вимірювань містять похибки, викликані недосконалістю приладів і методів, непостійністю умов спостережень, недостатнім досвідом спостерігача або особливостями його органів чуття. *Систематичні похибки* в процесі послідовних вимірювань залишаються постійними (рис. 1.1) або змінюються за певним законом. Наприклад, при визначенні марки цементу систематичну помилку вносить використання пластинок з шорсткою поверхнею. Таку помилку можна усунути шляхом підшліфовки та додаткового загартування пластинок. Систематичні похибки у випадку неможливості їх усунення можуть бути вивчені і враховані у вигляді поправок. На відміну від систематичних *випадкові похибки* при повторних вимірах однієї і тієї ж величини приймають різні значення. Їх не можна виключити з результатів вимірювань, їх вивчають і враховують, обробляючи результати повторних дослідів з використанням математичної статистики і теорії ймовірності.

Похибки, що значно перевищують об'єктивно допустимі (промахи), виникають з ряду причин і оцінюються за допомогою статистичних критеріїв.

Значення величин, що вимірюються, залежно від способу отримання ділять на чотири види: прямі, непрямі, спільні та сукупні.

Прямі вимірювання полягають в експериментальному порівнянні величини, що вимірюється, з її мірою або у відліку показань приладу, що дає значення вимірюваної величини

Непрямі вимірювання отримують на основі прямих, пов'язаних з вимірюваною величиною відомими залежностями (густина – маса одиниці об'єму, границя міцності – відношення руйнуючого зусилля до площі поперечного перерізу зразка і т.д.).

Спільними називають одночасно зроблені вимірювання двох або декількох неоднорідних величин для знаходження залежності між ними. При цьому значення вимірюваних величин знаходять за даними повторних прямих або непрямих вимірювань. Так, для визначення модуля пружності бетону вимірю-

ють напруження у бетоні при різних значеннях відносної деформації (ε). При напруженні, наприклад, рівному 0,2 границі міцності R початковий модуль пружності обчислюють за формулою:

$$E_n = 0,2R / \varepsilon . \quad (1.1)$$

При визначенні температурного розширення також треба виконати вимірювання температури t і розрахувати відповідні значення відносного видовження ε_t . Для розрахунку ε_t необхідно за допомогою системи рівнянь визначити коефіцієнти у формулі:

$$\varepsilon_t = at + bt^2 + \dots \quad (1.2)$$

На відміну від спільних *сукупні* вимірювання проводяться для декількох однойменних величин.

Для промислової продукції методи і засоби вимірювань усіх основних властивостей, які характеризують якість виробів, стандартизуються. Стосовно будівельних матеріалів стандартизовані методи і засоби вимірювань параметрів стану і характеристики структури, фізичних, механічних і хімічних властивостей.

Рівень якості продукції оцінюється системою показників призначення, надійності та довговічності, технологічності, ергономіки, економічності та ін.

Показники призначення характеризують корисний ефект від використання матеріалів за призначенням і область їх застосування. До них належать переважно технічні властивості матеріалів, показники їх складу і структури, транспортабельність і т.д.

Показники надійності характеризують стабільність властивостей матеріалів в заданих межах, що забезпечують їх нормальну експлуатацію (працездатність).

Стан, при якому матеріал повністю або частково втрачає працездатність називають *відмовою*. Під безвідмовністю розуміють здатність матеріалів зберігати працездатність при певних умовах протягом певного часу без ремонту. Здатність матеріалів зберігати працездатність до граничного стану з необхідними перервами на ремонт характеризується *довговічністю*. Довгові-

чність вимірюють терміном служби матеріалів. На практиці часто поняття надійності і довговічності ототожнюють.

Показники технологічності характеризують здатність матеріалів перероблятися у вироби та конструкції. До таких показників належать здатність до формування, зварюваність та ін.

Ергономічні показники якості об'єднують гігієнічність, антропометричні, психологічні та ряд інших показників у системі "людина-середовище-виріб".

Техніко-економічні показники характеризують витрати на розробку, виготовлення та експлуатацію матеріалів. До них належать також матеріалоємність продукції, яка визначається відношенням кількості або вартості витрачених на її виробництво матеріальних ресурсів до обсягу, енерго-, трудо-, металоємність та ін.

Класифікація показників якості умовна: один і той же показник може належати до різних груп та підгруп. За сукупністю показників визначають сорти, класи, групи, марки та інші якісні градації матеріалів.

При оцінюванні рівня якості матеріалів використовують диференційований, комплексний та змішаний методи. При *диференційованому* методі показники якості матеріалів порівнюють з базовими показниками, наведеними у стандартах. Наприклад, якщо при необхідній (базовій) середній міцності бетону 20 МПа вдалося забезпечити (без перевитрати ресурсів) міцність 25 МПа, то рівень якості бетону за міцністю $25/20=1,25$. Аналогічно розраховують і відносні показники якості за іншими нормованими властивостями.

Якщо рівень якості необхідно охарактеризувати одним узагальненим показником, застосовують *комплексний метод*. У цьому випадку використовують інтегральні показники якості, наприклад, корисний ефект (Е) на 1 грн. витрат:

$$E = \Pi_{\Sigma} / (Z_o + Z_e), \quad (1.3)$$

де Π_{Σ} – сумарний корисний ефект, грн;

Z_o – витрати на отримання матеріалу, грн.;

Z_e – витрати на використання матеріалу, грн.

Якщо можна встановити коефіцієнт значущості m_i для кожного окремого показника q_i у системі показників, то комплексну оцінку можна виконати методом визначення середньозваженого інтегрального показника Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n m_i q_i, \quad (1.4)$$

де $q_i = P_i / P_{i.6}$ – відносний показник якості за i -тою ознакою;

P_i – показник якості для даного матеріалу;

$P_{i.6}$ – базовий (еталонний) показник якості.

1.3. Будівельні матеріали як стохастичні об'єкти

Сучасні будівельні матеріали – складні гетерогенні системи, які характеризуються великою кількістю як внутрішніх, так і зовнішніх зв'язків на мікро- та макрорівнях, які формують їх структуру та властивості.

Залежно від ступеня невизначеності всі зв'язки можна розділити на *детерміновані* та імовірнісні або *стохастичні*. Перші є строго зумовленими і передбачуваними. Наприклад, знаючи густину речовини, з якої складається матеріал (дійсна густина) і густину матеріалу (середня густина), можна точно розрахувати його загальну пористість, знаючи кількість кулястих зерен і розподіл їх за діаметрами, можна визначити питому поверхню суміші.

Разом з тим більшість зв'язків і, як наслідок, якісних показників матеріалів є стохастичними, тобто характеризуються з певною ймовірністю, та відповідно, мають деяку невизначеність. До найбільш характерних стохастичних зв'язків належать зв'язки між параметрами складу або структури матеріалу та їх властивостями, параметрами впливу зовнішнього середовища та реакціями матеріалів на них. Стохастичність таких зв'язків зумовлена:

- неоднорідностями та дефектами структури матеріалів, починаючи від атомно-молекулярного рівня речовин, що їх складають, до макрорівня, що характеризується просторовим розташуванням і взаємодією основних фаз;

- складним, часто різноспрямованим впливом багатьох факторів, їх мінливістю, процесами “життєдіяльності” матеріалу в часі (тепло- і масообмін, фізико-хімічні зміни, деструкція).

Поведінка всіх стохастичних систем, в тому числі і будівельних матеріалів на всіх етапах їх технології та експлуатації можна прогнозувати в заданих умовах з деякою ймовірністю відповідно до закономірностей, що мають статистичний характер. З поглибленням теоретичних уявлень про механізми структуроутворення та "синтез властивостей" матеріалів, закономірності їх функціонування у конкретному середовищі, точність та надійність прогнозів, пов'язаних з поведінкою матеріалів, збільшується, хоча ймовірнісний їх характер залишається. Стохастичні закономірності в певних фізичних і хімічних системах служать базисом для розробки нових матеріалів із заданими властивостями.

Ймовірнісний характер основних оцінок та висновків при дослідженні будівельних матеріалів зумовлює необхідність широкого використання методології статистичного аналізу. Вона включає експериментальне визначення закону розподілу досліджуваного параметра, необхідне для вибору статистичного методу розв'язання задачі, розрахунок числових характеристик розподілу, установку їх довірчих границь.

При експериментальному визначенні властивостей будівельних матеріалів криві розподілу наближаються за характером, як правило, до нормальної кривої Гауса, (рис. 1.2), яка відповідала рівній ймовірності появи як позитивних, так і негативних відхилень від центру. Для характеристики певної вибірки експерименту, що включає n спостережень, використовують середні величини, що вимірюються, – середнє арифметичне та середнє квадратичне відхилення.

Середнє арифметичне:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1.5)$$

де $\sum_{i=1}^n x_i$ – сума виміряних величин;

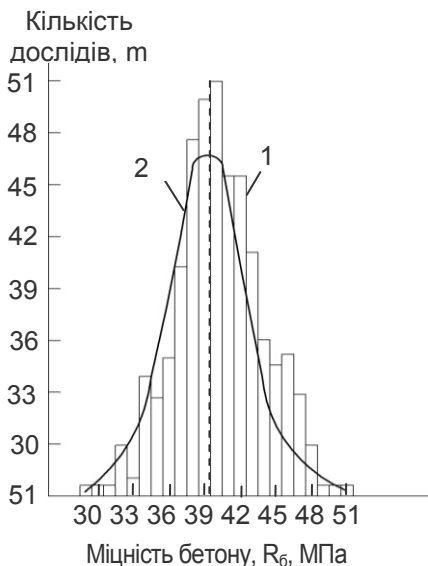


Рис. 1.2. Гістограма (1) та крива нормального розподілу (2)

n – кількість спостережень.

Середнє квадратичне відхилення (стандарт) показує границі мінливості досліджуваного параметра, тобто ступінь розходження окремих його значень відносно середнього:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}. \quad (1.6)$$

Середнє квадратичне відхилення є квадратним коренем дисперсії σ .

Якщо дисперсія і середнє квадратичне відхилення характеризують абсолютну мінливість властивості, то для вираження відносної мінливості служить коефіцієнт варіації:

$$c_v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (1.7)$$

Цей коефіцієнт широко використовується у технології будівельних матеріалів, характеризуючи рівень технологічної дисципліни при випуску продукції, надійність контрольованих параметрів.

Для того щоб за середнім арифметичним даної обмеженої вибірки робити висновки більш точно про середню величину вимірюваної властивості, знаходять середню помилку середнього арифметичного:

$$m = \pm \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (1.8)$$

Відношення величини середньої помилки до величини середнього арифметичного називається показником точності:

$$\varepsilon = \pm \frac{m}{x} \cdot 100 \% . \quad (1.9)$$

Статистична обробка результатів випробування, крім визначення мінливості вимірюваного показника якості і точності дослідження, передбачає оцінку *довірчої ймовірності* $I - p$ чи *рівня значущості* p отриманого результату.

Рівнем значущості називають кількість (або відсоток) таких малоймовірних випадків, у яких дослідник ризикує помилитися, визнавши отриманий результат правильним. Кількість або відсоток достовірних (що не викликають сумнівів) значень досліджуваної властивості називають довірчою ймовірністю. Зазвичай у дослідницькій практиці вивчення будівельних матеріалів приймають два порогові довірчої ймовірності: 0,95; 0,99 та відповідні їм рівні значущості: 0,05 (5%) і 0,01 (1%). Величина довірчої ймовірності або рівень значущості встановлюється залежно від ступеня точності, з якою проводиться дослідження, і відповідальності висновків, що впливають з нього.

Кількість спостережень, необхідних для отримання достатньо надійних і достовірних результатів:

$$n = \frac{c_v^2 t^2}{\varepsilon^2}, \quad (1.10)$$

де t – критерій Стюдента, який визначається при відповідних довірчій ймовірності та числі ступенів свободи за довідковими даними.

До актуальних у будівельному матеріалознавстві завдань, що вирішуються із застосуванням статистичних методів, належать визначення обсягу експериментальних даних, необхідних для репрезентативних оцінок, порівняння результатів кількох груп випробувань, визначення метрологічних характеристик експериментів та ін.

2. СТРУКТУРА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Під *структурою* матеріалів розуміють їх будову, яка визначається взаємним розташуванням, формою і розмірами структурних елементів. Структурними елементами можуть бути атоми, іони, молекули, тверді частинки (зерна) різної дисперсності, агрегати частинок, пори, порожнини між часточками, заповнені рідкою або газоподібною фазою.

Структуру матеріалів, її загальні ознаки і особливості можна розглядати на різних рівнях залежно від розмірів структурних елементів (l). Виділяють чотири рівні структури будівельних матеріалів:

| | |
|---------------------|--|
| атомно-молекулярний | $(l < 10^{-9} \text{ м});$ |
| наноструктурний | $(l = 10^{-9} \dots 10^{-7} \text{ м});$ |
| мікроструктурний | $(l = 10^{-7} \dots 10^{-4} \text{ м});$ |
| макроструктурний | $(l > 10^{-4} \text{ м});$ |

2.1. Атомно-молекулярна структура матеріалів

Більшість будівельних матеріалів належать до твердих тіл, які можуть мати кристалічну або аморфну будову. Кристалічні матеріали на відміну від аморфних характеризуються впорядкованим розташуванням частинок у просторі, що утворюють кристалічну решітку.

Розглядаючи структуру матеріалу на атомно-молекулярному рівні, вивчають для кристалічних матеріалів особливості будови елементарних комірок, а для аморфних - особливості агрегатів молекул, атомів або іонів, які не утворюють упорядкованих решіток.

До *кристалічних матеріалів* належить велика група природних або штучних матеріалів, що мають переважно полімінеральний склад. Ряд матеріалів (наприклад, цементи, полімери, шлаки) містять як кристалічні, так і аморфні компоненти.

Кристалічний стан тіла є найбільш стійким, оскільки енергія матеріалу при цьому стані мінімальна. Енергію кристалічної решітки речовин можна оцінити, представляючи їх хімічну формулу у вигляді нейтральних груп і розрахувавши енергію кож-

ної групи окремо. Наприклад, представивши хімічну формулу мінералу анортиту $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, що входить у доменні шлаки та інші матеріали у вигляді $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, енергію його кристалічної решітки (U) можна обчислити як суму енергій більш простих речовин:

$$U = U_{\text{CaO}} + U_{\text{Al}_2\text{O}_3} + U_{2\text{SiO}_2}.$$

Енергія іонної кристалічної решітки за О.Є. Ферсманом дорівнює сумі енергій окремих іонів, які її складають. Енергетичну характеристику, або константу іонів (ЕК) визначають за формулою:

$$EK = \frac{W_i^2}{2l_u}, \quad (2.1)$$

де W_i – валентність іона;

l_u – відстань між центрами іонів.

Нижче наведені значення ЕК для деяких іонів:

| Іон | ЕК | Іон | ЕК | Іон | ЕК |
|------------------|------|------------------|------|---------------------|------|
| Ba^{2+} | 1,35 | Al^{3+} | 4,85 | OH^- | 0,37 |
| Ca^{2+} | 1,75 | Fe^{3+} | 5,15 | CrO_4^{2-} | 0,75 |
| Fe^{2+} | 2,12 | Ti^{3+} | 8,40 | O^{2-} | 1,55 |
| Mg^{2+} | 2,10 | Si^{3+} | 8,60 | SiO_4^{4-} | 2,75 |
| Cr^{2+} | 4,75 | H^+ | 0,32 | | |

Сумарну енергію кристалічної решітки U , яка не містить сильно поляризованих або поляризованих іонів, можна виразити формулою А.Ф. Капустинського:

$$U = 256,1 \frac{\sum_n W_k W_a}{l_k + l_a}, \quad (2.2)$$

де n – кількість іонів;

W_k, W_a – валентності відповідно катіонів та аніонів;

l_k, l_a – відстані між центрами іонів.

Елементарні комірки кристалів поділяють на примітивні і складні. У примітивних комірках атоми або іони розміщені у вершинах елементарного паралелепіпеда. Примітивні елементарні комірки залежно від довжини кристалографічних осей і величини кутів між ними розділяють на сім типів (табл. 2.1, рис. 2.1).

Таблиця 2.1

Типи примітивних елементарних комірок

| Тип решітки | Кут між осями | Співвідношення розмірів осей |
|---------------|---|------------------------------|
| Триклінна | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | $a \neq b \neq c$ |
| Моноклінна | $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ | $a \neq b \neq c$ |
| Ромбічна | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a \neq b \neq c$ |
| Кубічна | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a = b = c$ |
| Ромбоєдрична | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | $a = b \neq c$ |
| Гексагональна | $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ | $a = b \neq c$ |
| Тетрагональна | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a = b \neq c$ |

У складних елементарних комірках на середині ребер або граней розміщені додаткові іони (атоми).

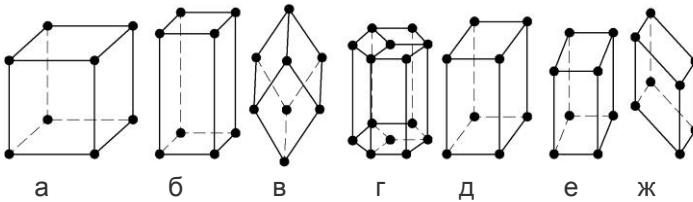


Рис. 2.1. Форми елементарних примітивних комірок кристалів: а – кубічна; б – тетрагональна; в – тригональна (ромбоєдрична); г – гексагональна; д – ромбічна; е – моноклінна; ж – триклінна

Теорію побудови просторових решіток кристалів заснував Є.С. Федоров у 1890 р. Він встановив 230 варіантів комбінацій у просторі елементів симетрії просторових решіток або просторових груп.

Мінерали, які входять до складу будівельних матеріалів, утворюють певні типи кристалічних решіток, встановлення параметрів яких – один з головних шляхів їх ідентифікації. Нижче, як приклад, наведено типи кристалічних решіток мінералів цементного клінкеру:

Мінерал

Трикальцієвий силікат

β -двокальцієвий силікат

Трикальцієвий алюмінат

Чотирикальцієвий алюмоферрит

Двокальцієвий феррит

Решітка

Триклінна

Ромбічна

Кубічна

Ромбічна

Моноклінна

Більшість мінералів утворює одну з високо симетричних решіток зі щільною упаковкою атомів: кубічну об'ємноцентровану, кубічну гранецентровану та гексагональну (рис. 2.2). Відстані a , b , c між центрами сусідніх атомів в елементарній комірці називаються періодами решітки і вимірюються в нанометрах ($1\text{нм}=10^{-9}\text{ м}$).

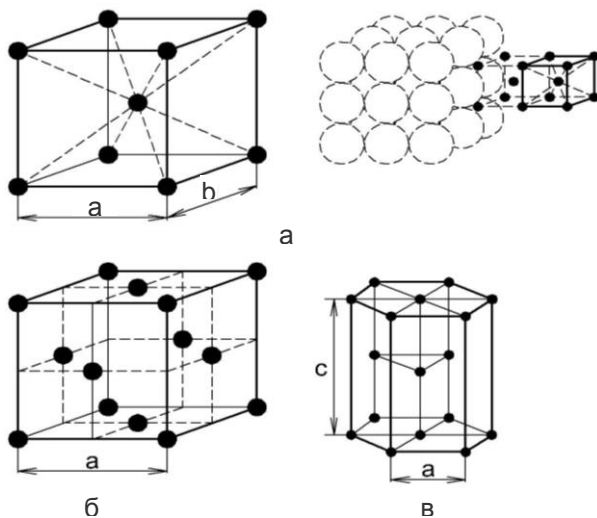


Рис. 2.2. Кристалічні решітки металів:
а – об'ємно-центрована кубічна; б – гранецентрована кубічна; в – гексагональна

Щільність кристалічної решітки характеризується *координаційним числом* K , під яким розуміють кількість атомів, найближчих до даного атому (рис. 2.3). Наприклад, в елементарній комірці об'ємно-центрованої кубічної решітки найменша відстань між атомами $l_a=0,5/3$. На цій відстані від даного атома знаходиться вісім інших. Координаційне число такої решітки становить 8.

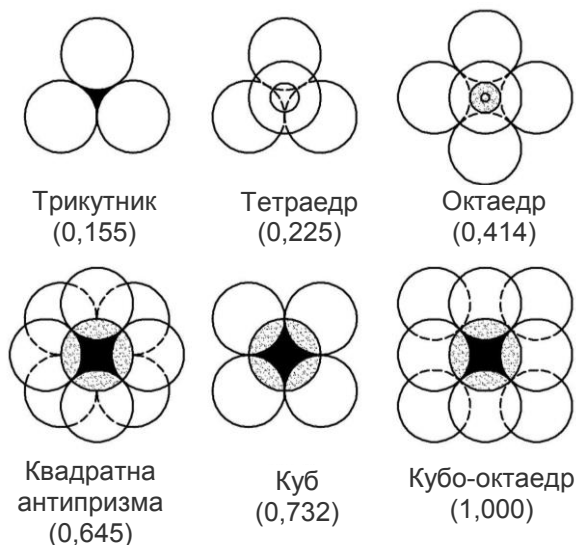


Рис. 2.3. Деякі угруповання аніонів навколо катіона (для кожного випадку вказано мінімальне співвідношення радіусів катіон: аніон)

Найбільш щільні решітки – гексагонального та гранецентрованого типу з координаційним числом 12, коефіцієнтом компактності 74% (відношення об'єму атомів до об'єму комірки).

Половину найменшої відстані між атомами або іонами в кристалічній решітці називають *атомним (іонним) радіусом*. Із зростанням координаційного числа атомний радіус зменшується, оскільки збільшується відстань між атомами.

Якщо у кристалічній решітці є атоми (іони) різних елементів, то відношення їх координаційних чисел дорівнює зворотному відношенню кількості елементів у хімічній формулі речовини. Наприклад, решітка SiO_2 має координаційні числа 4 для Si^{4+} і 2 для O^{2-} . Відношення цих чисел становить 2:1, тобто дорівнює зворотному відношенню числа елементів. Найбільш стійкий стан кристалічної структури речовини досягається, якщо катіон контактує з усіма аніонами, які його оточують. В ін-

ших випадках елементи решітки перегруповуються, утворюючи нестабільну структуру зі зменшеним координаційним числом.

Нестабільні структури з низьким координаційним числом мають велику хімічну активність. Наприклад, в метакаоліні, що отримується в процесі зневоднення каолініту – глинистого мінералу, координація іону Al^{3+} складає 4, а у вихідного каолініту – 6. На відміну від каолініту метакаолін може хімічно взаємодіяти як у процесі автоклавної обробки, так і в нормальних умовах з гідроксидами кальцію та магнію.

Структури кристалів за характеристиками міжатомних відстаней поділяють на п'ять класів: координаційні, острівні, ланцюгові, шаруваті та каркасні.

У *координаційних* структурах, які характерні для оксидів, солей і т.п., відстань між структурними одиницями (атомами, іонами) одного порядку. В *острівних* структурах є групи окремих атомів, які утворюють "острови" (кальцит, пірит, більшість органічних сполук). У *ланцюгових* структурах виділяють окремі групи атомів, які утворюють суцільні ланцюги (воластоніт $CaSiO_3$, діопсид $CaMgSi_2O_6$ та ін.). *Шаруваті* структури мають незакінчені у двох вимірах шари атомів (графіт, тальк та ін.). Каркасні структури складаються з об'ємного тривимірного аніонного остова координаційного типу та нейтралізуючої "начинки" з катіонів або атомних груп. Прикладом такої структури є ортоклаз $KAlSi_3O_8$.

Через неоднакову щільність іонів або атомів у різних площинах та напрямках властивості кристалів залежно від напрямку неоднакові. Ця особливість кристалічних тіл називається *анізотропією*. Вона не характерна для аморфних тіл (скло, полімери тощо). Виражена анізотропія проявляється у ланцюгових та шаруватих структурах.

Будівельні матеріали мінерального походження здебільшого знаходяться у стані полікристалів, до складу яких входить значна кількість нечітко орієнтованих кристалів, що зменшує анізотропію. Деякі способи обробки можуть супроводжуватися просторовою орієнтацією кристалів та бути причиною анізотропії властивостей матеріалів.

Між структурними елементами кристалів можливі іонний, атомний (ковалентний), металевий (рис.2.4), молекулярний та водневий зв'язки.

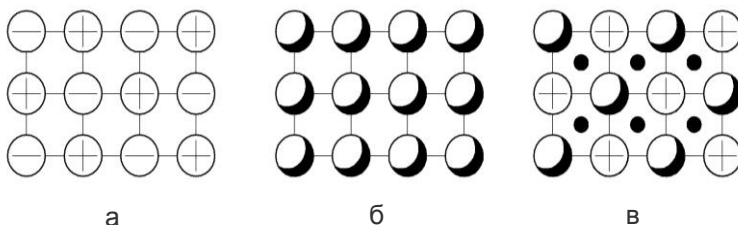


Рис. 2.4. Схеми кристалічних решіток:
а – іонної; б – атомної; в – металічної

Іонний зв'язок – хімічний зв'язок, що виникає в результаті електростатичного притягання катіонів і аніонів.

Більшість катіонів має менший розмір, ніж аніони, і кристалічна решітка іонних зв'язків утворюється за рахунок розміщення катіонів у порожнинах між аніонами. Характерні властивості іонних кристалів – низька електропровідність, теплопровідність, крихкість та висока температура плавлення.

У вузлах *атомних* кристалічних решіток містяться нейтральні атоми, об'єднані ковалентним зв'язком. Ці зв'язки досить міцні. Речовини, які мають такі решітки, тверді, тугоплавкі і практично нерозчинні (алмаз, кремній, сполуки деяких елементів з вуглецем і кремнієм – карбіди і силіциди). Ковалентні кристали на відміну від іонних утворюються з атомів, що мають близькі значення електронегативності. Під *електронегативністю* розуміють здатність атомів притягувати електрони при зв'язуванні з іншими атомами. Якщо збільшується різниця у електронегативності елементів, то зростає ступінь переходу ковалентного зв'язку в іонний.

Для силікатів характерні хімічні зв'язки проміжного типу – іонно-ковалентні.

За Полингом, наприклад, зв'язок Si-O на 50% іонний і на 50% ковалентний. Кисневим сполукам кремнію, до складу яких входить силосанова сполука (Si-O), належить провідне місце в номенклатурі сучасних будівельних матеріалів. Найбільш поширеною і стійкою сполукою кремнію є кремнезем SiO_2 , який зустрічається у природі переважно в кристалічній формі. За сучасними уявленнями кремнезем складається з тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{-4}$, з'єднаних вершинами в окремі комплекси так, що кожен атом кисню є загальним для двох сусідніх тетраедрів і, в свою чергу, з'єднаний з двома атомами кремнію (рис. 2.5). Кремнійкисневий тетраедр – основна структурна одиниця всіх природних і штучних силікатів. Комплекси кремнійкисневих тетраедрів утворюють замкнуті кільця або нескінченні ланцюги. Об'єднання ланцюгів створюють нескінченні стрічки (рис. 2.6), які в свою чергу можуть створювати шари. Прикладами шаруватих силікатів є тальк, слюда, каолініт. Частина іонів Si^{4+} може заміщуватися іонами Al^{3+} . Якщо координаційне число іонів Al^{3+} складає 4, то утворюються алюмосилікати з тетраедром $[\text{AlO}_4]^{-5}$, а якщо 6, то з октаедром $[\text{AlO}_6]^{-9}$. Кристали з переважаючою кількістю ковалентних зв'язків мають підвищену твердість у порівнянні з кристалами з більшою кількістю іонних зв'язків.

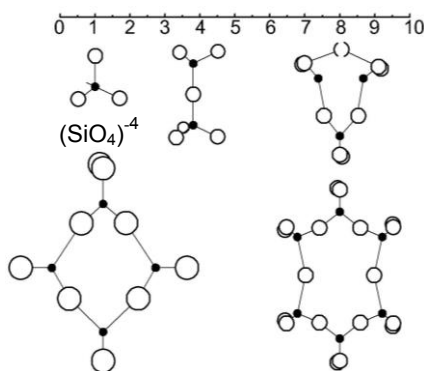


Рис. 2.5. Форми ізолюваних кремнійкисневих угруповань

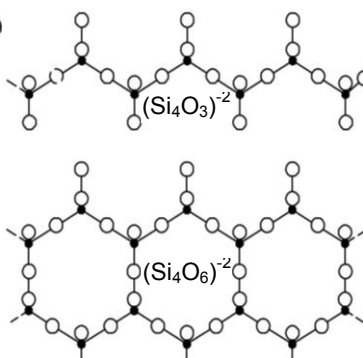
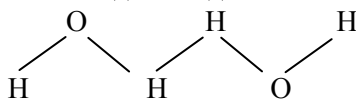


Рис. 2.6. Форми кремнійкисневих ланцюгів та стрічок

У металевих кристалах визначальна роль належить електронам. Вони вільно переміщуються між атомами. У вузлах таких кристалів коливаються позитивні іони металу, а валентні електрони можуть пересуватися через решітку у різних напрямках. Сукупність вільних електронів іноді називається електронним газом. Така будова решітки зумовлює високі тепло- і електропровідність та пластичні властивості металів. Механічне деформування кристалічної решітки в певних межах не викликає руйнування кристалів, оскільки іони, які входять до їх складу, ніби плавають в хмарі електронного газу.

У вузлах *молекулярних* кристалічних решіток розміщені групи атомів або молекули, пов'язані між собою Ван-дер-Ваальсовими силами та дипольними взаємодіями. Сили Ван-дер-Ваальса зростають у випадках, якщо збільшується кількість атомів у молекулі і їх полярність. Молекулярні сили порівняно слабкі, тому молекулярні кристали, характерні для ряду органічних речовин, легкоплавкі, летючі і мають низьку твердість. Наприклад, кристали парафіну з молекулярною решіткою дуже м'які, хоча ковалентні зв'язки C-C між атомами вуглеводневих молекул досить міцні.

Поширений тип зв'язку у кристалах неорганічних речовин – через іон водню, який розміщений між двома аніонами і міцно пов'язує їх. Утворення *водневого* зв'язку має велике значення у структурах води і багатьох інших речовин, до складу яких входять водень і кисень. Утворенням водневого зв'язку пояснюється наявність у воді асоційованих молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$. Найбільшу стійкість мають подвоєні молекули $(\text{H}_2\text{O})_2$, утворення яких супроводжується виникненням двох водневих зв'язків:



За полімеризаційною теорією молекули води можуть існувати у формах гідролу H_2O (рис. 2.7,а), дигідролу $(\text{H}_2\text{O})_2$, а також тригідролу $(\text{H}_2\text{O})_3$.

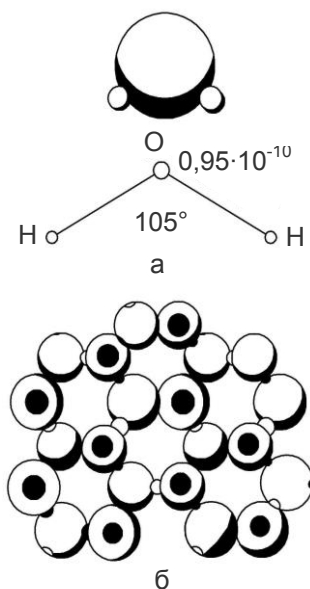


Рис. 2.7. Структура молекули:
а – води; б – льоду

Лід (рис. 2.7,б) складається переважно з молекул тригідроліу, які характеризуються найбільшим об'ємом пустот а тому найменшою для води густиною, а водяна пара – з молекул гідроліу.

Водневим зв'язком значною мірою пояснюються аномальні властивості води: висока діелектрична постійна, поверхневий натяг, здатність до змочування і розчинення багатьох речовин. Виникнення водневого зв'язку зумовлено тим, що атом водню, віддаючи свій єдиний електрон на утворення ковалентного зв'язку з киснем і, залишаючись ядром відносно маленьких розмірів з досить сильним електричним полем, активно взаємодіє з електронними оболонками атомів кисню в молекулах інших речовин. Водневі зв'язки зумовлюють полімеризацію деяких

органічних кислот і сприяють утворенню багатьох неорганічних полімерів. Виникнення водневого зв'язку частково зумовлює гідратацію полярних груп, а також гідрофільність відповідних поверхонь матеріалів.

Енергія ковалентного, іонного та металевого зв'язку становить 126...420 кДж/моль молекулярного – не перевищує 42 кДж/моль водневого – 8,4...42 кДж/моль.

У більшості кристалів одночасно діє кілька типів зв'язків з урахуванням характеру яких оцінюють їх теоретичну міцність та інші властивості.

У реальних матеріалах завжди є різні дефекти кристалічної решітки. За геометричними ознаками їх поділяють на точкові, лінійні, поверхневі та об'ємні. *Точкові дефекти* (рис. 2.8) можуть бути зумовлені тепловими коливаннями у вузлах, впливом радіації та

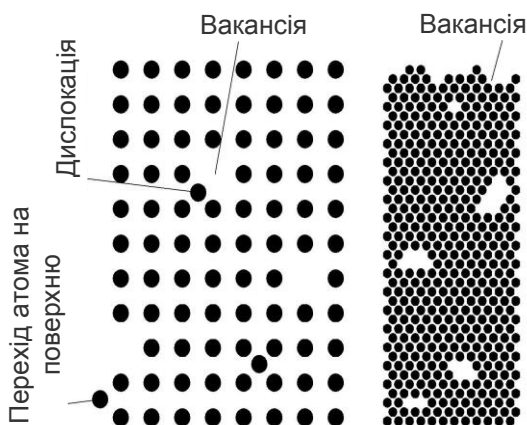


Рис. 2.8. Точкові дефекти кристалічної решітки

електромагнітних хвиль (енергетичні дефекти), змінами у розподілі електронів на енергетичних рівнях (електронні дефекти), зміщенням атомів від середнього положення, наявністю домішкових атомів, незайнятих вузлів-вакансій (атомні дефекти).

Найбільше значення з точкових дефектів мають атомні, що підвищують рух-

ливість атомів (іонів) у кристалічній решітці та, як наслідок, збільшують дифузну проникність та іонну провідність кристалів. Якщо речовина кристалізується з розчину або розплаву при наявності сторонніх атомів, то ці атоми можуть увійти до решітки основної речовини та утворити *тверді розчини*. Сторонні атоми проникають до решітки основного кристала двома шляхами (рис. 2.9):

- 1) займають вузлові точки кристалічної решітки, заміщаючи частинки основного компонента (*тверді розчини заміщення*);
- 2) розміщуються між вузлами кристалічної решітки (*тверді розчини проникнення*).

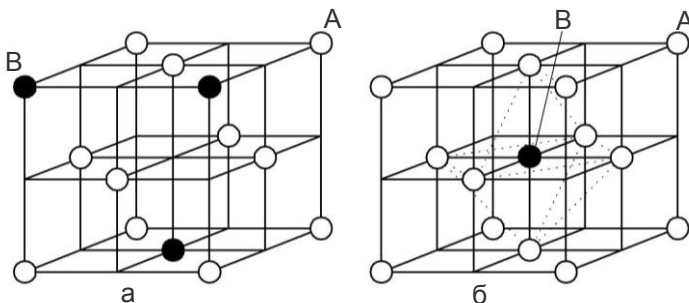


Рис. 2.9. Кристалічна решітка твердого розчину: а – заміщення; б – проникнення

Здатність атомів, іонів або молекул заміщати один одного в кристалічних структурах і створювати при цьому гомогенні фази змінного складу називають *ізоморфізмом*. Ізоморфізм спостерігається, якщо атоми мають однакові координаційні числа, а також при близьких розмірах взаємозамінних іонів, однаковій будові їх електронних оболонок. Так, радіуси іонів натрію і кальцію становлять відповідно $0,98 \cdot 10^{-10}$ і $1,04 \cdot 10^{-10}$ м, тому натрієвий і кальцієвий шпати (альбіт і анортит) утворюють безперервний ряд твердих розчинів заміщення (плагіоклази). Наприклад, плагіоклаз, у складі якого 50...70% анортиту, називається лабрадором. Він утворює гірську породу лабрадорит, яка широко використовується як облицювальний матеріал.

Радіуси іонів натрію та калію відрізняються більш ніж на 15% ($0,98 \cdot 10^{-10}$ м та $1,33 \cdot 10^{-10}$ м), тому натрієвий і калієвий шпати утворюють тверді розчини лише в умовах високих температур, при нормальній температурі вони розпадаються.

Утворення твердих розчинів заміщення характерне при отриманні багатьох керамічних матеріалів, цементного клінкеру та ін.

Тверді розчини проникнення характеризуються змінним складом. Зазвичай, між вузлами здатні проникати атоми і іони невеликих розмірів або співмірні з пустотами кристалічної решітки. Найчастіше розчини проникнення характерні для металевих матеріалів.

Поряд з твердими розчинами заміщення та проникнення існують тверді розчини, які характеризуються незаповненими структурними позиціями (тверді розчини віднімання). Прикладом таких розчинів є система, утворена нефеліном $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ та кварцом SiO_2 . У кристалічній структурі твердого розчину залишаються порожнечі, не заповнені Na^+ .

Характер утворення твердих розчинів залежить від умов кристалізації. Наприклад, у процесі синтезу аліту – основного мінералу цементного клінкеру в умовах рівноваги іони Ca^{2+} можуть заміщуватися двома відсотками іонів Mg^{2+} а у нерівноважних умовах поряд з цими процесами частина іонів Mg^{2+} проникає у порожнечі решітки трикальцієвого силікату $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, що супроводжується його розпадом на CaO та $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Основними видами *лінійних дефектів* кристалів є *дислокації*, уздовж і поблизу яких порушується порядок у розташуванні атомних площин. Розрізняють крайові та гвинтові дислокації (рис.2.10). Крайова дислокація – локалізоване спотворення кристалічної решітки, викликане наявністю в ній “зайвої” атомної півплощини (екстраплощини).

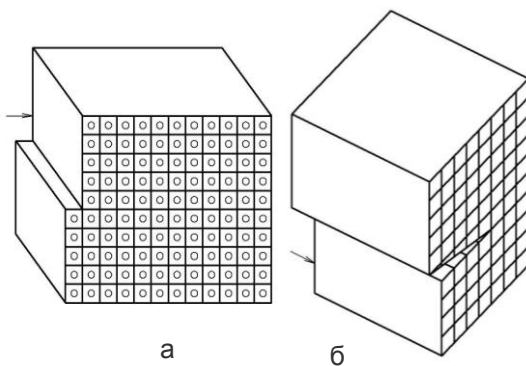


Рис. 2.10. Дислокації, що утворилися при пластичній деформації кристалу:
а – краєві; б – гвинтові

Гвинтова дислокація – лінія, утворена атомними площинами у вигляді гвинтової поверхні. Дислокація утворюється внаслідок зсуву частин кристала уздовж площини ковзання, паралельної одній з площин кристалічної решітки. Дислокація є крайовою, якщо вона паралельна напрямку ковзання. Дислокації характеризує *вектор Бюргерса*, що є одиницею відстані зсуву і паралельний напрям-

Дислокація є крайовою, якщо вона паралельна напрямку ковзання. Дислокації характеризує *вектор Бюргерса*, що є одиницею відстані зсуву і паралельний напрям-

ку ковзання. Його визначають, підраховуючи кількість міжатомних відстаней по контуру дислокації. Під щільністю дислокації розуміють їх сумарну довжину, яка припадає на одиницю об'єму даного кристала.

Під дією дотичних напружень дислокації можуть рухатися, за рахунок чого у кристалах виникають пластичні деформації. Дислокації є джерелами внутрішніх напружень, ділянки кристалу поблизу них знаходяться у пружно напруженому стані. Навіть незначна кількість дислокацій може знизити міцність матеріалів на декілька порядків.

Дуже високу міцність, що наближається до теоретичної, мають ниткоподібні кристали, які завдяки такій структурі мають невелику кількість дислокацій. Ці кристали можуть бути ефективними мікроармуючими матеріалами для вогнестійких та інших виробів спеціального призначення. У деяких випадках зміцнення матеріалів досягають введенням легуючих добавок, які запобігають руху дислокацій.

Структура *аморфних матеріалів* (рис. 2.11), як і структура рідин характеризується так званим ближнім порядком, коли упорядкований стан спостерігається тільки між сусідніми частинками матеріалу. До головних відмінних рис аморфних, в то-

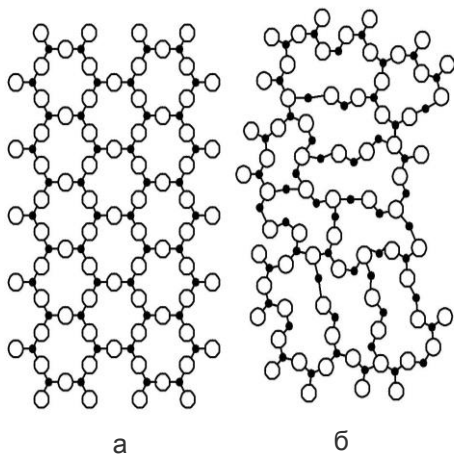


Рис. 2.11. Схема просторової решітки кремнезему:
а – кристалічного; б – аморфного

му числі склоподібних структур, належать ізотропність властивостей і відсутність постійної температури плавлення. Відсутність кристалічної решітки веде до плавної зміни властивостей аморфних матеріалів при переході їх, наприклад, з твердого стану в рідкий. Аморфні тіла

можна розглядати як переохолоджені рідини. На відміну від рідин в них не відбувається швидкого обміну місцями між сусідніми частинками, що зумовлює їх високу в'язкість.

До найважливіших методів дослідження структур матеріалів належать *рентгенівські методи*. Рентгенівські промені, проходячи крізь кристалічні решітки, зазнають дифракцію, оскільки міжатомні відстані у них співмірні з довжиною хвиль рентгенівського випромінювання.

Розшифрувавши рентгенограми, можна визначити реальні відстані між атомними площинами у кристалічних решітках за формулою Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.3)$$

де n – порядок відбиття променів;

λ – довжина хвиль рентгенівських променів;

d – відстань між площинами;

θ – кут між напрямом пучка та площинами, які відбивають промені.

Кристали на рентгенограмах дають характерні лінії, що відрізняються розташуванням та інтенсивністю (рис. 2.12). Визначивши відстань між площинами та відносну інтенсивність ліній, можна порівнянням з табличними даними, складеними попередньо для відомих речовин, визначити фазовий склад досліджуваного матеріалу. Розшифровка рентгенограм також дає можливість визначити характер дефектів, тип елементарної комірки, положення атомів або іонів та інші особливості атомно-молекулярної структури матеріалів.

Рентгенівські промені не розсіюються атомними ядрами і слабо розсіюються легкими атомами. Для вивчення таких структур застосовують *електронно-графічний аналіз*, заснований на використанні електронних хвиль, які мають довжину на один-два порядки менше ніж рентгенівські хвилі і тому здатні проникати в решітку на глибину не більше ніж 10 атомних шарів. Електронні хвилі отримують у закритій скляній трубці з вакуумом за рахунок пучка електронів від нитки вольфрамового сплаву під дією струму з високою напругою. Використання пучка електронів з довжиною хвиль на кілька порядків менше довжини

хвиль видимого світла покладено також в основу *електронної мікроскопії*, яка дає можливість вивчати об'єкти розміром 6...10 мкм при збільшенні до 200 тис. разів.

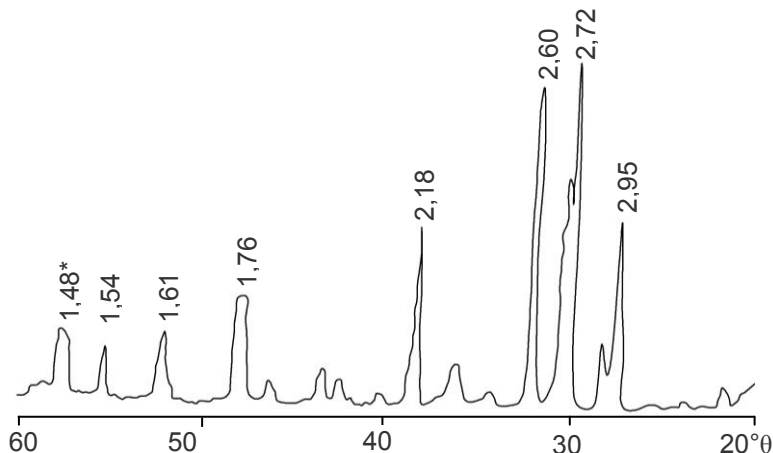


Рис. 2.12. Рентгенограма трикальцієвого силікату
(* – над аналітичними лініями вказані міжплощинні відстані (d) у 10^{-10} м)

На квантових уявленнях засновані *спектроскопічні методи* дослідження структури матеріалів. Для якісного фазового аналізу застосовують інфрачервону спектроскопію, засновану на здатності хімічних сполук вибірково поглинати промені в інфрачервоних областях спектру (рис. 2.13).

Рентгенівську спектроскопію застосовують, вивчаючи енергетичні особливості атомно-молекулярної структури та при хімічному експрес-аналізі.

На явищі *електронного парамагнітного резонансу*, який полягає у резонансному поглинанні енергії радіочастотного поля в речовинах, що містять парамагнітні частинки, при накладенні магнітного поля, заснований метод, який дає можливість досліджувати характер хімічних зв'язків у матеріалах, їх валентні стани та ряд інших структурних особливостей.

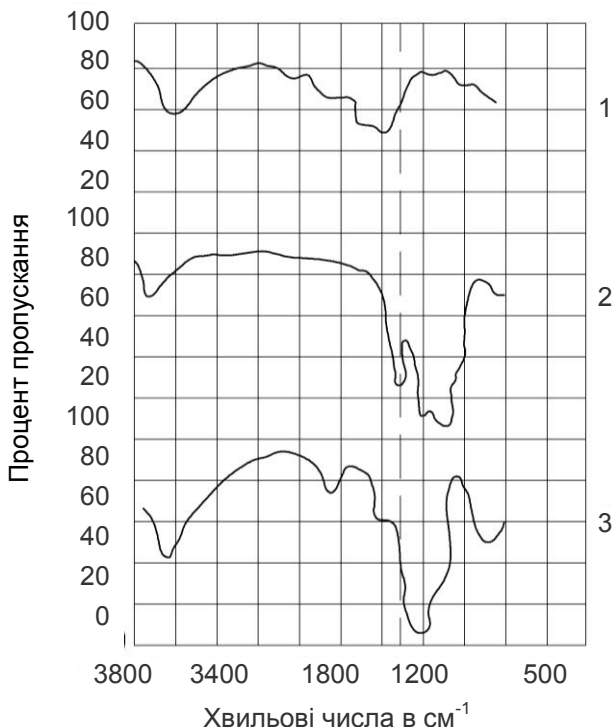


Рис. 2.13. Криві поглинання в інфрачервоній області спектру гідросилікатів кальцію: 1 – гіроліт; 2 – ксонотліт; 3 – тоберморит

2.2. Наноструктура матеріалів

Наноструктуру мають об'єкти, розміри яких лежать в межах від 0,1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Наноструктури класифікують на суцільні та пористі. До перших належать нанокристали та нанокластери, наноплівки, нановолокна, до пористих – нанотрубки та об'ємні наноструктури.

Нанокристали мають безперервну кристалічну решітку, що характеризується анізотропією властивостей та має хоча б

один розмір не більше 100 нм. Кристалічні наночастинки утворюють монокристали, що не мають дефектів та міжзернових границь.

У нанокристалічному стані речовини набувають нових властивостей, нехарактерних при макроскопічних розмірах. Нанокристали здатні змінювати свої властивості під дією зовнішніх впливів (світла, механічного напруження, електричних і магнітних полів, радіації, температури, тиску). Нанокристали можна отримувати різними способами з розплавів і розчинів. Наприклад, з розчинів нанокристали можуть бути вирошені низькотемпературним способом у кристалізаторі, де створюється необхідне для росту кристалів перенасичення, високотемпературним способом за допомогою розплавлених солей і ін., а також гідротермальним способом за рахунок високого тиску (до 300 МН/м²). Нанокристали кварцу, кам'яної солі, ісландського шпату та деяких інших речовин зустрічаються в природі.

Кластери – (англ. Cluster – пучок, рій, скупчення) нанорозмірні комплекси окремих атомів і молекул (рис. 2.14). Основна відмінність нанокластерів і нанокристалів полягає в характері розташування атомів і молекул і хімічних зв'язків між ними. Розрізняють впорядковані і невпорядковані нанокластери. У пер-



Рис. 2.14. Структура нанокластера з кубічною упаковкою атомів металу

ших атоми або молекули розташовані у певному порядку і досить міцно пов'язані між собою. Можливе існування різних конфігурацій, що представляють собою поєднання угруповань з трьох атомів, що утворюють рівносторонній трикутник. Найпростішою з таких конфігурацій є тетраедр.

Невпорядковані кластери являють собою нестійкі формування, які за структурою аналогічні скупчен-

ням молекул або атомів, що виникають за рахунок слабких Ван-дер-ваальсових сил.

До наноструктур можна віднести *колоїдні системи*, які мають особливо велике значення у технології будівельних матеріалів.

Для колоїдних систем можна застосувати ряд положень молекулярно-кінетичної теорії. Зокрема, в колоїдних розчинах (золях) так само, як у справжніх, дисперсні частинки здатні брати участь у тепловому русі. Разом з тим значно більші порівняно зі звичайними молекулами розміри колоїдних частинок зумовлюють незначний осмотичний тиск колоїдних речовин, їх повільну дифузію. Всі колоїдні системи седиментаційно стійкі, так як сила тяжіння в них урівноважується дифузією. Оскільки розміри колоїдних частинок менші, ніж довжина хвиль видимого спектру, то світло вони не відбивають, а розсіюють. Якщо пропустити крізь шар колоїдного розчину інтенсивний пучок променів світла, то будемо спостерігати світлу смугу (ефект Тиндалля). Зміна інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими частинками, покладена в основу одного з методів дослідження колоїдів – *нефелометрії*. Цей метод дає можливість визначити концентрацію і середній розмір колоїдних частинок, властивості гетерогенних, і особливо колоїдних систем, обумовлені наявністю поверхні розділу фаз між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Молекули поверхневого шару знаходяться під дією молекулярного тиску, тому на поверхні розділу фаз є надлишок вільної енергії. Робота, витрачена на утворення 1 см² поверхні розділу фаз або еквівалентна їй енергія E , що припадає на 1 см² площі поверхні f , називається поверхневим натягом σ :

$$\sigma = \frac{E}{f}. \quad (2.4)$$

Мінімізація вільної енергії та перехід системи у термодинамічно стійкий стан стають можливими внаслідок зменшення поверхні розділу фаз, що досягається довільною *коагуляцією* або злипанням частинок у колоїдних системах.

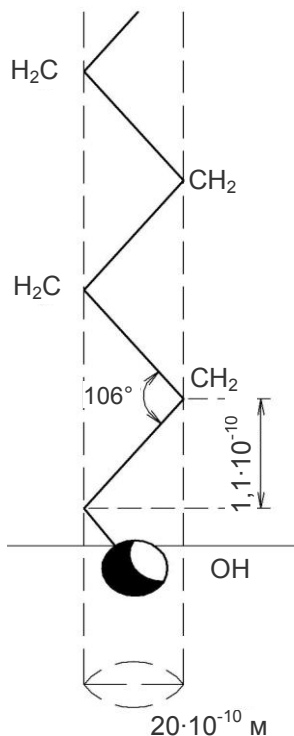


Рис. 2.15. Схема молекули поверхнево-активної речовини

адсорбуватися на поверхні розділу фаз (рис. 2.16) та орієнтуватися так, щоб полярні групи (ОН, СООН, NH₂ та ін.) були спрямовані до полярних фаз системи (наприклад, до молекул води), а неполярні (вуглецевий ланцюг) – до неполярної фази (наприклад, повітря).

У технології будівельних матеріалів широко використовується явище *адсорбції ПАР* на твердих поверхнях, у результаті чого зміню-

ється вільна енергія може зменшуватися за рахунок зниження поверхневого натягу при поглинанні активних речовин на поверхні розділу фаз – *адсорбції*. Цей процес можна описати рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = \frac{-d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT}, \quad (2.5)$$

де Γ – адсорбція, моль/л;

σ – поверхневий натяг, Дж/см²;

c – концентрація розчину, моль/л;

R – газова постійна, Дж/моль·К;

T – абсолютна температура, °К.

До *поверхнево-активних (ПАР)* належать речовини здебільшого органічного походження, у молекули яких входять як полярні, так і неполярні групи (рис. 2.15). Ця особливість будови молекул ПАР пояснює їх здатність

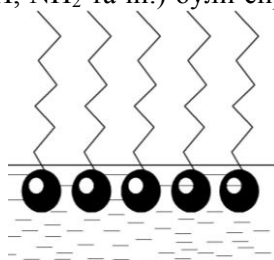


Рис. 2.16. Адсорбційний шар

ється їх змочуваність, зменшується твердість (ефект Ребіндера), поліпшується пластичність і змінюються інші властивості.

Адсорбція на твердих поверхнях (адсорбентах), які не дисоціюють або речовин, які слабо дисоціюють (молекулярна адсорбція) оборотна і з підвищенням температури зменшується. При адсорбції з водних розчинів сильних електролітів (іонна адсорбція) процес характеризується необоротністю і збільшенням інтенсивності при підвищенні температури. Якщо молекулярна адсорбція зумовлена силами молекулярної взаємодії, то іонна призводить до утворення хімічних сполук (хемосорбція).

При іонній адсорбції, коли на поверхні адсорбенту сорбований інший електроліт, ніж той, що знаходиться у розчині, відбувається іонний обмін і одні іони витісняють інші. Адсорбенти, здатні до іонного обміну, називають іонітами. Поглинання іонів тим сильніше, чим вища їх валентність і більше маса. Іонний обмін дає можливість регулювати стійкість, в'язкість та інші структурно-механічні властивості технічних дисперсій, які використовують при виробництві кераміки, цементів та інших матеріалів.

Колоїдні частинки характеризуються певними зарядами та переміщуються в електричному полі до протилежно зарядженого електроду (*електрофорез*). Внаслідок різниці потенціалів рідка фаза в колоїдній системі здатна переміщатися відносно нерухомого твердого пористого середовища (*електроосмос*).

Електрокінетичні явища, характерні для колоїдів, використовують в техніці, у тому числі в технології будівельних матеріалів. Так, за допомогою електрофорезу можна підготувати керамічні маси для формування фарфоро-фаянсових виробів, відокремити від них дрібні частинки, які не піддаються фільтрації, отримати гумові вироби з латексів та ін. Електроосмос використовують при зневодненні деревини та інших видах промислової обробки різноманітних пористих матеріалів.

В результаті перерозподілу електричного заряду на межі поділу двох фаз різного хімічного складу виникає *подвійний електричний шар* (рис. 2.17), що складається з двох частин: більш щільного внутрішнього та дифузного зовнішнього. Різницю потенціалів між двома частинами подвійного електричного

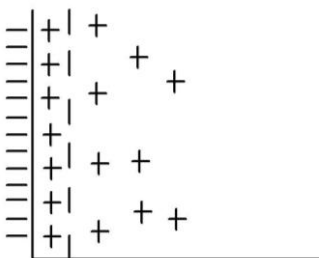


Рис. 2.17. Схема подвійного електричного шару

шару називають *електрокінетичним* або ξ -*потенціалом*, (ξ -дзета). Потенціал визначають за швидкістю електроосмосу або електрофорезу. Він має велике значення для характеристики колоїдних систем, зокрема, характеризує їх стійкість. На величину і знак ξ -потенціалу суттєво впливають добавки ПАР та електролітів. Якщо ξ -потенціал дорівнює нулю (ізоелектричний стан), то система не здатна мати електрокінетичні властивості. Якщо ξ -потенціал складає 25...30 мВ, то відбувається коагуляція, тобто агрегація колоїдних частинок. Внаслідок зчеплення хаотично розподілених твердих частинок дисперсної фази у суспензіях і колоїдних розчинах утворюється просторова сітка або *коагуляційна структура*.

Утворення коагуляційних структур характерне для багатьох матеріалів, наприклад, на основі в'язучих речовин у перший період їх твердіння. Характерною ознакою їх початкового твердіння є виникнення коагуляційних контактів, які відновлюються після руйнування (рис. 2.18). Міцність цих контактів зумовлена слабкими Ван-дер-Ваальсовими молекулярними силами зчеплення крізь найтонші прошарки дисперсійного середовища, товщина яких відповідає мінімальному значенню поверхневої енергії. Сила взаємодії частинок дисперсної фази у коагуляційних структурах становить в середньому 10^{-10} Н на контакт. Сила зв'язку коагуляційних контактів різко зменшується, якщо поверхні частинок

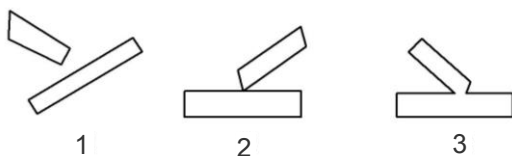


Рис. 2.18. Види контактів у просторових структурах:

1 – коагуляційні; 2 – точкові (після висихання); 3 – фазові (після спікання або зрощення)

покриті ПАР. Адсорбуючись, ПАР розсовують частинки що-

найменше на відстань двох молекулярних шарів, екрануючи енергетично найбільш активні ділянки частинок. Коагуляційні структури іноді називають *гелями* (рис. 2.19).

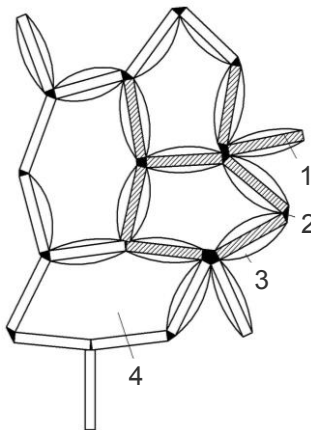


Рис. 2.19. Просторова структура гелю:

1 – частинка дисперсної фази; 2 – ділянки поверхні частинок, що втратили стійкість; 3 – ділянки поверхні частинок, що зберегли стійкість; 4 – структури, заповнені дисперсійним середовищем

Під гелеутворенням розуміють перехід колоїдного розчину з вільнодисперсного стану (золь) у зв'язнодисперсний (гель). На гелеутворення, тобто на процес коагуляції, впливають різні чинники, зокрема форма частинок, концентрація дисперсної фази, температура суміші, види механічних впливів (змішування, вібрація). Коагуляцію викликають електроліти, при цьому коагулююча сила іонів пов'язана з їх зарядом. Для одновалентних катіонів вона приблизно у 350 разів слабша, ніж для тривалентних. Поріг коагуляції, тобто найменша кількість електроліту, необхідна для початку коагуляції, обернено пропорційний шостому ступеню заряду коагулюючого іона.

Розрізняють дві форми коагуляції – явну і приховану. При явній коагуляції система поділяється на дві макрофази – осад і рідке середовище. За прихованої коагуляції агрегування частинок можна виявити лише спеціальними методами, наприклад, за зміною електрокінетичного потенціалу.

Процес, обернений коагуляції, тобто перехід агрегованих частинок у вихідний колоїдний стан, називається *пептизацією*. Він може відбуватися під впливом речовин-пептизаторів, що

сприяють дезагрегуванню осадів (наприклад, добавки електролітів, ПАР). Так, глинисті шлікери при отриманні керамічних виробів розріджуються під впливом лугів. Ефект пептизації за допомогою ПАР використовують також для розрідження сировинних шламів при отриманні цементного клінкеру та в інших технологіях будівельних матеріалів.

Коагуляційні структури розріджуються також під впливом механічних дій при змішуванні, струшуванні або вібрації. Цей ізотермічний процес, який протікає за типом гель-золь, називають *тиксотропією*. Явище тиксотропії свідчить про те, що у коагуляційних колоїдних системах структуроутворення відбувається за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил. Після припинення механічних дій зв'язки, зруйновані у коагуляційній структурі, відновлюються.

Тиксотропію широко використовують у технологіях будівельних матеріалів, наприклад, для вібраційного ущільнення бетонних сумішей.

Властивості колоїдних розчинів можна пов'язати також з їх міцелярною будовою. *Міцела* – це найменша кількість колоїдної речовини, в якій частинки дисперсної фази (ядро) знаходяться у певному фізико-хімічному зв'язку з розчином через подвійний електричний шар іонів (рис. 2.20).

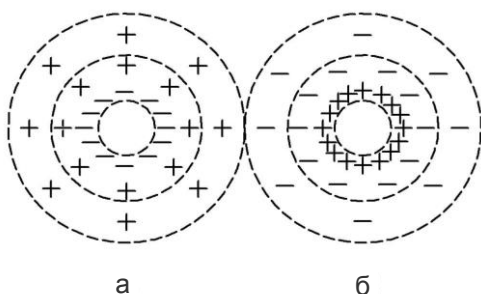


Рис. 2.20. Будова міцели:
а – з негативно зарядженою частиною;
б – з позитивно зарядженою частиною

Вплив міцелярної будови відчутно позначається на властивостях будівельних матеріалів. Наприклад, тверда дисперсна фаза бітуму – асфальтени утворюють ядра, оточені оболонкою рідкого середовища – від важких смол до порівняно легких масел. У разі надлишку рідкого середовища міцели не контактують між собою і вільно переміща-

ються під впливом броунівського руху. Така структура характерна для рідких бітумів. При нагріванні в'язкого бітуму колоїдний розчин типу гель руйнується, якщо концентрація міцел збільшується, то бітум знову набуває структуру гелю.

Коагуляційні структури для багатьох будівельних матеріалів, зокрема на основі в'язучих речовин є первинними. Вони з часом переходять у *конденсаційно-кристалізаційні* (за П.О. Ребіндером). При утворенні таких структур розвивається сітка хімічних зв'язків (наприклад, при просторовій полімеризації, утворенні гелю кремнієвої кислоти у воді, випалюванні керамічних та інших виробів). Конденсаційно-кристалізаційні структури з характерними незворотними контактами мають високу міцність, низьку пластичність і не відновлюються після механічного руйнування.

Поряд з коагуляційними та конденсаційно-кристалізаційними структурами можливі і структури проміжного типу. Якщо міцність коагуляційної структури перевищує деяку величину, то її механічне руйнування стає незворотнім. Серед таких об'єктів, наприклад, висушені керамічні пасти, відпресовані напівсухим способом порошки. У таких випадках в утворених структурах виявляються точкові або псевдокоагуляційні контакти середньої міцності, їм притаманний коагуляційно-конденсаційний характер.

2.3. Мікроструктура матеріалів

На мікрорівні вивчають такі елементи структур матеріалів, які можна виявити за допомогою оптичного або електронного мікроскопа. Їх розміри складають $10^{-4} \dots 10^{-7}$ м, вони характерні для елементів мікрогетерогенних систем. Для бетонів це елементи структури цементного каменю та контактного шару, кераміки – кристалічні та склоподібні фази.

Типові мікрогетерогенні системи – це порошки, суспензії, емульсії та піни. Для мікрогетерогенних систем на відміну від колоїдних броунівський рух не характерний. Частинки в таких системах переміщуються під впливом ваги, тому вони седиментаційно нестійкі.

Порошки, що широко використовуються в технології будівельних матеріалів, можна розглядати як дисперсні системи, дисперсійним середовищем в яких є повітря. Порошки отримують, переважно використовуючи різні методи подрібнення. Дисперсність порошків контролюють за величиною питомої поверхні і зерновим складом. З методів визначення питомої поверхні будівельних порошків поширений метод, заснований на вимірюванні опору, який чинить шар досліджуваного матеріалу повітрю, що проходить крізь цей шар. Для пористих порошків застосовують також адсорбційний метод визначення питомої поверхні (S), заснований на залежності:

$$S = \Gamma N S_o , \quad (2.6)$$

де Γ – адсорбція на поверхні порошку (наприклад, кількість азоту, що адсорбується на поверхні цементних частинок);

N – число Авогадро;

S_o – площа поверхні, що покривається однією молекулою адсорбованої речовини.

Для визначення зернового складу порошків використовують ситовий та седиментаційний аналізи. Седиментаційний аналіз базується на тому, що швидкість осідання частинок у рідкому середовищі змінюється залежно від їх розмірів.

Зменшення розмірів зерен у порошках нижче критичного рівня викликає їх злипання та гранулювання. Гранулювання порошків відбувається завдяки зменшенню поверхневої енергії системи при склеюванні частинок. Активізації цього процесу сприяє змочування поверхні твердої фази рідиною. Це забезпечує утворення на границі розділу прошарку з підвищеною в'язкістю, який збільшує адгезійну взаємодію.

За формою у порошкоподібних матеріалах розрізняють ізометричні (кулясті, багатогранні) та неізометричні (волокнисті або у вигляді голок, пластинчасті та ін.) зерна. Існує багато перехідних форм зерен. Неізометричність зерен впливає на їх розташування у просторі та призводить до анізотропності властивостей порошків.

Важливе практичне значення мають особливості поверхні зерен, які визначаються способами та умовами їх отримання.

У найпростішому випадку, кулясті зерна залежно від характеру їх просторового розташування (кубічне, ромбоєдричне, гексагональне) торкаються сусідніх зерен у 6, 8 або 12 точках. При цьому вільний простір між зернами (порожнистість або міжзернова пористість) займає від 47,64 до 25,95%. У реальних порошках загальна пористість у вільному насипному стані, включаючи власну пористість зерен, становить зазвичай 50...80%.

Суспензії та емульсії – це мікрогетерогенні системи, у яких тверда або рідка дисперсні фази розподілені у рідкому дисперсійному середовищі. У виробництві будівельних матеріалів суспензії широко використовують при отриманні сировинних шламів, шлікерів, розчинів. Емульсії застосовують зокрема як лакофарбові матеріали. Концентровані суспензії називають *пастами*.

Для забезпечення *агрегативної стійкості* суспензій та емульсій, тобто запобігання коагуляції (злипання крапель емульсії називають *коалесценцією*), потрібно, щоб їх частинки були покриті оболонками з молекул дисперсійного середовища (*сольватними оболонками*). Це можливо, якщо дисперсійне середовище змочує частинки дисперсної фази. Змочуваність часточок можна поліпшити, використовуючи добавки ПАР. Стабілізації системи сприяє утворення навколо мінеральних частинок подвійного електричного шару іонів.

Емульсії можуть бути прямими і зворотними (рис. 2.21). У прямих емульсіях, або емульсіях першого роду, дисперсна фаза представлена неполярною або слабополярною рідиною (наприклад, маслом), а дисперсійне середовище – неполярне. Водорозчинні емульгатори сприяють утворенню емульсій типу масло у воді (М/В), а нерозчинні – типу вода у маслі (В/М). Характерними емульгаторами є високомолекулярні сполуки та мила. Емульгаторами можуть бути також порошки, які добре змочуються дисперсійним середовищем і мають розміри зерен як мінімум на порядок менші розміру частинок дисперсної фази.

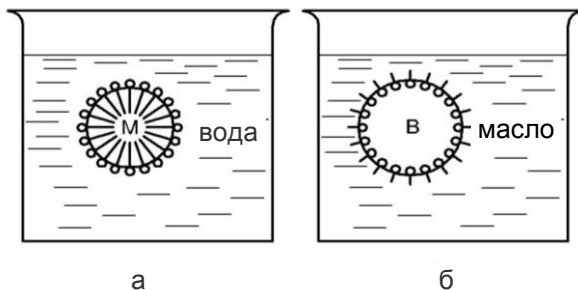


Рис. 2.21. Типи емульсій:
а – пряма М/В; б – зворотна В/М

На практиці в деяких випадках необхідно викликати прискорений розпад емульсії. З цією метою використовують речовини, які мають високу поверхневу активність, але при цьому не утворюють міцних плівок в адсорбційних шарах (деемульгатори).

Як будівельні матеріали широко застосовують емульсії на основі органічних в'язучих речовин – бітуму, дьогтю, полімерів та ін.

Емульсії бувають аніонними та катіонними. Для отримання перших використовують аніонні ПАР (це переважно вищі органічні кислоти або їх лужні мила). Для отримання інших застосовують емульгатори катіонного типу – солі амінів, амідоамінні мила та ін. Для прискорення або регулювання розпаду, наприклад, бітумних емульсій застосовують 0,5...1% розчини калієво-алюмінієвих квасців, солей хрому, магнію, калію.

До *пін* належать висококонцентровані системи, в яких дисперсна фаза – газ, дисперсійне середовище – рідина. Як будівельні матеріали, переважно теплоізоляційні, застосовують тверді піни, в яких перегородки між газовими бульбашками представлені твердою фазою (пінопласти, піноскло, газо- та пінобетон). Для отримання стійких пін використовують піноутворювачі – високомолекулярні речовини, мила та інші сполуки, які мають високу поверхневу активність. Основні показники пін – кратність, дисперсність і стійкість.

Кратність піни – це відношення її об'єму до об'єму рідкої або твердої фази, яка утворює стінки бульбашок. Будівельними матеріалами служать зазвичай піни з кратністю 5...10. Для іншої мети, наприклад для гасіння пожеж, використовують піни з кратністю 90 та більше.

Стійкість піни вимірюється строком її існування та залежить від міцності плівок.

Піни, як і інші дисперсні системи, можна отримати двома шляхами: конденсаційним – об'єднанням дуже дрібних бульбашок в більші і дисперсійним – подрібненням великих бульбашок і газових включень.

Ряд будівельних матеріалів, зокрема на основі в'язучих речовин і заповнювачів, утворює конгломератний тип структури. Термін "*конгломерат*" (від лат. Conglomeratus) означає механічне об'єднання різноманітних компонентів. Конгломератом називають також уламкову породу, яка складається з обкатаних уламків гірського походження, зцементованих глиною, оксидами заліза, кремнеземом та ін. (рис. 2.22).

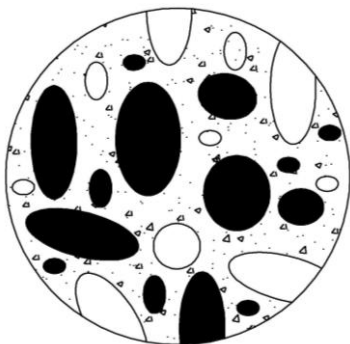


Рис. 2.22. Структура гірської породи – конгломерату

На мікроструктурному рівні вивчають в'язучу частину конгломератів. Її (за І.О. Рибьевим) можна розглядати як своєрідний мікродисперсний конгломерат, в якому є цементуючі речовини та поровий простір. Цементуючі речовини в'язучих, які тверднуть за рахунок хімічної взаємодії з водою або водними розчинами, представлені гідратними новоутвореннями, а синтетичних в'язучих на органічній основі – затверділими полімерами.

Гідратні новоутворення цементного каменю за класифікацією О.Є. Шейкіна залежно від їх дисперсності можна розділити на три групи: колоїдні – менше ніж 10^{-6} м (тоберморитовий гель); субмікросталічні – 10^{-6} ... 10^{-5} м (фази, до складу яких входять

Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-}); мікрокристалічні – понад 10^{-5} м ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Субмікрокристалічні та мікрокристалічні новоутворення складають кристалічний зросток. Мікрофотографії цементного каменю показують, що кристалічний зросток заповнюється гелеподібними продуктами гідратації.

Особливості мікроструктури матеріалів істотно залежать від кількості наповнювачів, їх дисперсності та фізико-хімічної активності поверхні. *Наповнювачі* – це високодисперсні компоненти матеріалів, які самостійно не утворюють структуру твердіння, але активно впливають на її формування разом з цементуючими речовинами. У будівельних матеріалах на основі мінеральних в'язучих наповнювачі утворюють первинні адгезійні контакти на стадії формування коагуляційної структури, які переходять при гідратації в незворотні контакти зрощення. Наповнювачі, зменшуючи енергію на поверхні розділу фаз, прискорюють тим самим кристалізацію новоутворень. Вони також можуть вступати в хімічну взаємодію з продуктами гідратації в'язучого і збільшувати таким чином обсяг новоутворень. Перехід в'язучих речовин у наповнених системах від об'ємного стану до тонкоплівкового дає можливість істотно поліпшити їх технічні властивості і зменшити витрати.

Мікроструктури конгломератних матеріалів властива значна неоднорідність. Частинки в'язучого та наповнювачів утворюють агрегати – *кластери* різних розмірів. При оптимальних розмірах зерен та їх співвідношенні відбувається взаємопроникнення кластерів та їх зрощення, внаслідок чого міцність структури зростає.

Найважливішими елементами мікроструктури матеріалів, що визначають їх властивості, є *пори*. Найдрібніші пори (ультра-мікропори) виникають внаслідок анізотропії властивостей кристалів і частинок конденсаційних структур, а також їх орієнтації у просторі в процесі росту. Прикладами таких пор є пори в частинках гідратованого цементу (так звані *гелеві пори*), розмір яких складає $(15 \dots 30) \cdot 10^{-8}$ м. Вода в них знаходиться під сильною дією поля сил стінок пір. З цієї причини багато її властивостей (густина, в'язкість, теплопровідність та ін.) мають аномальний характер. Більші пори штучних матеріалів здебільшого ма-

ють технологічне походження. Вони виникають внаслідок нещільного укладання суміші, защемлення повітря, випаровування надлишкової води, деструктивних процесів вилугування, дегідратації, вивітрювання та ін.

Пори можна розділити на дві групи: *капілярні* та *некапілярні*. В капілярних порах поверхня рідин набуває форми, що зумовлена силами поверхневого натягу, та мало спотворюється за рахунок ваги. Для капілярів з радіусом r характерний підйом рідини за рахунок дії капілярних сил. Висота капілярного всмоктування h визначається за формулою Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg\rho_p}, \quad (2.7)$$

де σ – поверхневий натяг;

θ – крайовий кут змочування;

g – прискорення вільного падіння;

ρ_p – густина рідини.

Мікрокапіляри ($r < 0,1$ мкм) в результаті характерного для них ефекту капілярної конденсації можуть бути повністю заповнені рідиною за рахунок поглинання її парів з навколишнього середовища. *Макрокапіляри* ($1,0 > r > 0,1$ мкм) можуть бути заповнені рідиною тільки в разі безпосереднього контакту з нею. Крім того, особливістю макрокапілярів є те, що вони не тільки не адсорбують вологу з повітря, а навпаки віддають її в атмосферу.

Всі матеріали, які містять пори, можна розділити (за О.В. Ликовим) на капілярно-пористі та пористі. *Капілярно-пористими* називають матеріали, для яких капілярний потенціал значно перевищує потенціал поля тяжіння. Капілярний потенціал ψ_k – це потенційна енергія поля капілярних сил, що віднесе-на до одиниці маси рідини:

$$\Psi_k = hg. \quad (2.8)$$

Потенціал поля тяжіння $\psi_{п.т.}$ можна знайти з умови:

$$\psi_{n.m.} = \frac{mgh_1}{m} = gh_1, \quad (2.9)$$

де m – маса тіла;

h_1 – висота над рівнем моря.

Якщо капілярний потенціал одного і того ж порядку, що і потенціал поля тяжіння, то матеріал можна вважати просто *пористим*. Капілярно-пористими речовинами є, зокрема, глина, кераміка, бетон, деревина, а пористими – пісок, щебінь. Особливості пористої будови істотно впливають як на властивості матеріалів, так і на оптимальні режими їх обробки.

Щоб оцінити вплив структури на властивості матеріалів, застосовують поняття *пористості* – відношення об'єму пор до загального обсягу матеріалу. Інтегральними параметрами порового простору служать істинна (або повна), відкрита (або уявна), умовно-замкнута пористість. При цьому важливо розрізняти пори за їх розмірами, формою, походженням та ін. На рис. 2.23 представлені типи пористих структур (за Ф.М. Івановим).

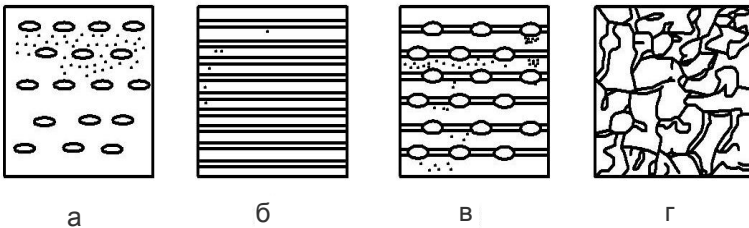


Рис. 2.23. Схеми типів структур цементного каменю:

а – структура з кулястими порами; б – те ж, з циліндричними;

в – те ж, з порами змінного перерізу;

г – схема структури цементного каменю

Існує ряд методів визначення пористості та структури порового простору. Для визначення ультрамікропор застосовують, наприклад, метод адсорбції гелію, мікропор – методи електронної мікроскопії, адсорбції азоту та метанолу, макропор – ртутну порометрію.

2.4. Макроструктура матеріалів

На макроскопічному рівні структуру матеріалів розглядають, якщо розміри частинок складають понад 10^{-4} м. Макроструктуру вивчають неозброєним оком або при незначному збільшенні. При цьому можна визначити особливості будови та дефектів матеріалів, зумовлених процесами їх формування, виробництва та експлуатації (наприклад, дефекти ливарного походження у металах, вади деревини, бульбашки та сторонні вclusions у склі, тріщини та раковини в бетоні).

Вивчення макроструктури матеріалів конгломератного типу дає можливість визначати відносну кількість в'язучих матеріалів та заповнювачів, їх розподіл, а іноді і мінералогічний склад, розмір та форму зерен, характер поверхні, форму та кількість макропор та ін.

У ряді випадків складні багатокомпонентні структури можна звести на макрорівні до двокомпонентних. Наприклад, макроструктуру бетону можна розглядати як систему цементний камінь — заповнювач (іноді під макроструктурою бетону розуміють систему цементно-піщаний розчин-щебінь), а макроструктуру ситалів — як систему склоподібне зв'язуюче-кристалічний наповнювач. Двокомпонентні структури можна розділити на паралельно і послідовно складені (рис. 2.24). Однак найбільш часто зустрічаються змішані паралельно-послідовні структури.

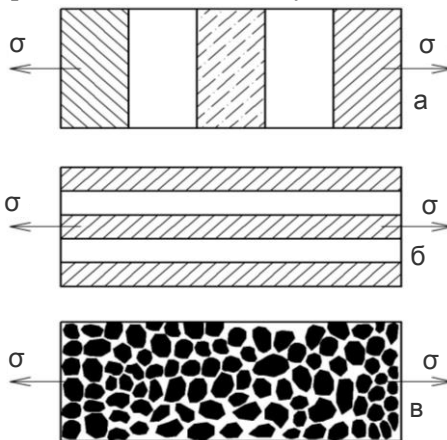


Рис. 2.24. Схеми структур:
а — послідовно складеної;
б — паралельно складеної;
в — конгломератного матеріалу

Конгломератні двокомпонентні структури (рис. 2.25) поділяють на три групи (за І.М. Грушко) залежно від ступеня розсунення зерен заповнювача. Якщо структура матеріалу з *базальною цементациєю*, то зерна заповнювачів не утворюють контакти між собою, вони як би плавають у сполучній масі. Властивості матеріалу при такій макроструктурі зумовлені переважно властивостями матричної частини. Заповнювачі, діючи як концентратори напружень, можуть погіршувати механічні властивості конгломерату. При насиченні структури зернами заповнювача утворюється щільний каркас, склеєний тонким прошарком штучного або природного в'язучого. Таку структуру називають *поровою*. Вона сприятлива як з точки зору витрат в'язучого, так і надання матеріалам необхідних технічних властивостей.

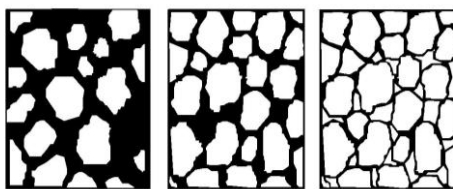


Рис. 2.25. Схеми макроструктур конгломератного типу:
а – з базальною цементациєю;
б – порова; в – контактна

Контактна структура характеризується максимальним насиченням матеріалу, коли в'язучого недостатньо для заповнення пустот між зернами заповнювача, і у ряді випадків, для утворення суцільної

оболонки на їх поверхні.

Показником макроструктури є *коефіцієнт упаковки* зерен:

$$K_y = \frac{l_{np} - D}{D}, \quad (2.10)$$

де l_{np} – проекція відстані між центрами сусідніх зерен;

D – діаметр зерен (при різному діаметрі зерен $D=r_1+r_2$, де r_1 і r_2 – радіуси сусідніх зерен).

При $K_y > 0$ зерна заповнювача розділені прошарком в'язучого; при $K_y = 0$ – вступають у контакт; при $K_y < 0$ – затискуються, тобто заходять одне за інше (рис. 2.26).

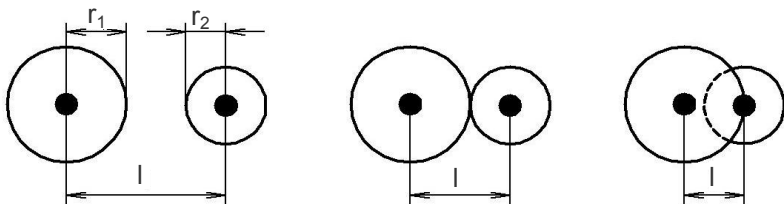


Рис. 2.26. Схема розташування частинок у структурах при визначенні коефіцієнта упаковки

Розрахунком можна показати, що щільності укладки кулястих зерен, розміщених рядами і у шаховому порядку в одиниці об'єму, істотно відрізняються (рис. 2.27). У першому випадку кількість куль, які можна укласти в одиниці об'єму $n_v = n^3 = 1/D^3$, об'єм куль $V_k = (n_v \pi D^3)/6 = \pi/6$; у другому відповідно: $n_v^I = 4/3D^3$, $V_k^I = n_v^I \pi D^3/6 = 2\pi/9$.

Об'єм пустот при розташуванні зерен-куль рядами:

$$V_n = 1 - \pi/6 = 0,476; \quad (2.11)$$

у шаховому порядку:

$$V_n^I = 1 - 2\pi/9 = 0,3; \quad (2.12)$$

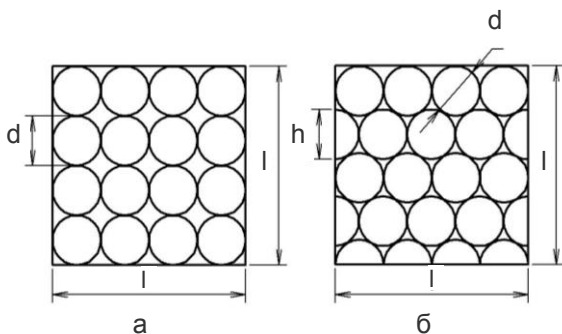


Рис. 2.27. Розташування кулястих зерен: а – при укладці рядами; б – при шаховій укладці

Макроструктури розрізняються також абсолютними та відносними розмірами зерен. Граничні розміри зерен для дрібно-, середньо- та крупнозернистих структур можуть бути різними залежно від виду

матеріалу. Наприклад, структури гірських порід належать до дрібнозернистих, якщо розміри зерен менші ніж 2 мм, бетонів – 5 мм; до середньозернистих – відповідно 2...5 мм і 5...20 мм; до крупнозернистих – більше 5 і 20 мм.

За ступенем рівномірності розподілу зерен виділяють рівномірно- та нерівномірнозернисті структури. Типовими різновидами нерівномірнозернистих структур є *порфірові структури*, що характеризуються наявністю у матеріалі склоподібної або тонкозернистої основної маси, в якій розсі-яні окремі великі кристали – вкрапленники. Такі структури мають вивержені гірські породи, ряд конгломератних матеріалів штучного походження.

Структура будівельних матеріалів з плином часу змінюється під впливом процесів, зумовлених як їх внутрішньою природою, так і навколишнім середовищем. Ці процеси можуть бути конструктивними, такими, що поліпшують структуру і властивості матеріалу, і деструктивними. Так, розвиток новоутворень у процесі гідратації підвищує міцність бетонів, покращує ряд інших властивостей, але разом з тим під впливом агресивних чинників навколишнього середовища відбуваються корозійні процеси, які мають руйнівний характер. Висока довговічність матеріалу досягається при формуванні такої його структури, при якій вплив деструктивних процесів стає мінімальним. Характерним прикладом спрямованого формування такої структури є утворення в бетоні за допомогою добавок ПАР повітряних пор, рівномірно розподілених в усьому об'ємі. Такі пори запобігають збільшенню тиску води, яке виникає при її замерзанні, а також зменшують капілярне підсмоктування води внаслідок гідрофобізації поверхні капілярів.

На розвиток деструктивних процесів впливають дефекти структури матеріалів – відкриті пори, тріщини та ін. Найнебезпечнішими порами є капіляри, заповнені водою.

Тріщини – елементи структури будівельних матеріалів, які можна розглядати як порушення їх цілісності. Вони мають дві вільних поверхні, які зближуючись, утворюють гостру вершину. Тріщини поділяють на технологічні та експлуатаційні. Причинами зародження тріщин можуть бути об'ємні деформації мате-

ріалів і їх окремих компонентів, температурні та вологісні градієнти, осмотичні явища, корозійний вплив середовища експлуатації та ін. Тріщини можуть виникати внаслідок механічної, електрохімічної, термічної або інших видів обробки матеріалів.

Кожен вид тріщин проходить певну еволюцію. Зародження тріщин пов'язують, як правило, з переміщенням та видозміною дислокацій у кристалічних решітках. Умова поширення тріщин в полікристалічних матеріалах виражається рівнянням Гріффітса Орована:

$$\sigma = \sqrt{E\nu/d_{\text{сеп}}}, \quad (2.13)$$

де σ – напруження;

E – модуль пружності;

ν – ефективна енергія руйнування;

$d_{\text{сеп}}$ – середній розмір кристаліта.

Відповідно до теорії Гріффітса зростання тріщин повинно бути енергетично вигідним процесом, тобто поширення має супроводжуватися зменшенням внутрішньої енергії матеріалів. Звільнена енергія деформації пропорційна квадрату довжини тріщини. Критична довжина тріщини, при перевищенні якої можливе її зростання, зменшується з ростом напружень у матеріалі. Тріщини, суттєво знижуючи міцність матеріалів, є “воротами агресії”. Особливо небезпечні тріщини у крихких матеріалах і в конструкціях, які піддаються циклічному навантаженню. Тріщини виявляють візуально, за допомогою ультразвукової та магнітної дефектоскопії, люмінесцентних рідин, просвічування та ін.

Особливості структури матеріалів на всіх структурних рівнях чинять визначальний вплив на їх будівельно-технічні властивості. При отриманні будівельних матеріалів із заданими властивостями необхідно враховувати принцип їх поліструктурності, який полягає у тому, що різні види структур від атомно-молекулярної до макроструктури переходять та проникають одна в одну, активно впливаючи на формування властивостей тобто відношення матеріалів до впливу фізико-механічних та фізико-хімічних факторів навколишнього середовища.

3. ОБҐРУНТУВАННЯ СКЛАДІВ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Вибір оптимальних складів матеріалів і технологічних параметрів їх отримання є результатом необхідних теоретичних, експериментальних і техніко-економічних обґрунтувань.

3.1. Термодинамічний метод і діаграми стану

Отримання штучних будівельних матеріалів ґрунтується на комплексі процесів, що супроводжуються, як правило, хімічними взаємодіями і поліморфними перетвореннями речовин. Імовірність хімічних взаємодій, вихід продуктів реакцій, теплові ефекти, які їх супроводжують, можна попередньо оцінити за допомогою термодинамічного методу. Цей метод базується на використанні першого і другого законів термодинаміки. Перший закон виражає ідею збереження енергії, а другий вказує на напрямок довільного протікання процесу.

Можливість довільного протікання хімічної реакції або фазового перетворення можна прогнозувати за допомогою рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.1)$$

де ΔZ – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (*енергія Гіббса*);

ΔH , ΔS – зміна відповідно ентальпії та ентропії процесу;

T – температура.

Принципова можливість або неможливість будь якої взаємодії визначається знаком ΔZ . Реакція



де A і B – реагуючі компоненти;

ν_1 і ν_2 – стехіометричні коефіцієнти, можливі, якщо $\Delta Z < 0$.

Якщо $\Delta Z > 0$, то може відбуватись лише зворотний процес.

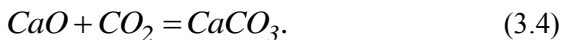
Між будь-яким та стандартним (розрахованим для базової температури 298° К) значеннями ізобарно-ізотермічного потенціалу Z_0 існує залежність:

$$\Delta Z = \Delta Z_0 + RT \ln \alpha, \quad (3.3)$$

де R – газова постійна;

α – активність речовин (для чистих рідин і твердих тіл $\alpha=1$).

Визначимо термодинамічним методом як приклад можливість протікання реакції:



Для CaO , CO_2 і $CaCO_3$ довідкові значення ΔH°_{298} відповідно дорівнюють, кДж/моль: -636,46; -394,07; -1208,61, а значення ΔS°_{298} кДж/моль·К: 0,0398; 0,2139 і 0,0930.

Значення ΔH та ΔS для будь-якої реакції рівні різниці відповідно між сумою ентальпій продуктів реакцій ($CaCO_3$) та вихідних продуктів (CaO і CO_2):

$$\Delta Z = -1208,61 - (-636,46 - 394,07) - 298(0,0930 - 0,0398 - 0,2139) = -130,2 \text{ кДж / моль.}$$

Отже, реакція протікає зі зменшенням вільної енергії, тобто доволіно.

Умові рівноваги відповідає мінімум зміни вільної енергії, тобто $\Delta Z=0$. Знайдемо необхідну температуру T для наведеної вище реакції, тобто умову, коли $\Delta Z=0$.

$$T = \Delta H / \Delta S = (-1208,61 - (-636,46 - 394,07)) / (0,0930 - 0,0398 - 0,2139) = (-178,08) : (-0,1607) = 1108^\circ K$$

Для практичних цілей важливо знати не тільки можливість хімічної взаємодії, а й швидкість реакції, а також фактори, від яких вона залежить. Кількісні закономірності розвитку реакцій у часі вивчає *хімічна кінетика*.

Для *гомогенних* хімічних реакцій, (що протікають в об'ємі однієї фази), швидкість реакції ϑ прямо пропорційна добуткам концентрацій реагуючих речовин C , взятих у степені їх стехіо-

метричних коефіцієнтів. У цьому полягає *основний закон хімічної кінетики*. Для реакції (3.2)

$$g = K C_A^{\nu_1} C_B^{\nu_2}, \quad (3.5)$$

де K – константа швидкості реакції.

Константа швидкості залежить від температури. Відповідно до рівняння Арреніуса

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (3.6)$$

де K_0 – константа, що визначає умови протікання реакції.

У рівнянні (3.6) E – *ефективна енергія активації*, під якою розуміють надлишкову енергію, необхідну для здійснення реакції. Значення E обчислюють за тангенсом кута нахилу експериментальної прямої у координатах $\lg K - (1/T)$ (рис. 3.1).

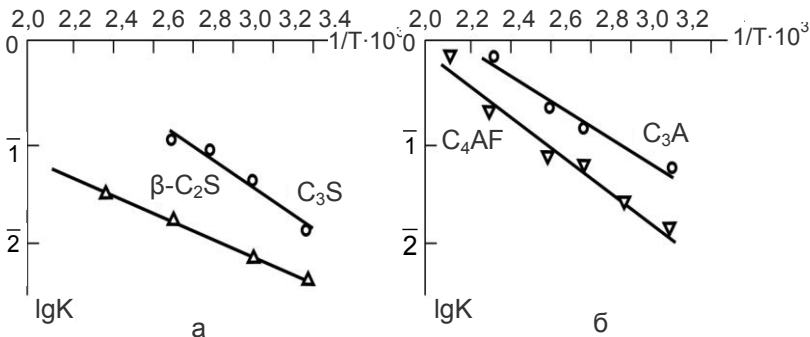


Рис. 3.1. Вплив температури на константу швидкості гідратації мономінеральних цементів (за Т.М. Берковичем): а – C_3S и $\beta\text{-C}_2\text{S}$; б – C_3A и C_4AF

Значення ефективної енергії активації більшості хімічних процесів складають 40...400 кДж/моль; для процесів твердіння будівельних в'язучих вони не перевищують 40...50 кДж/моль. Показник енергії активації зменшують *каталізатори* – речовини, які прискорюють хімічну реакцію, але не входять у її кінцеві продукти. Каталізаторами, наприклад, реакцій полімеризації та поліконденсації служать добавки – затверджувачі.

При виготовленні та експлуатації будівельних матеріалів характерні *гетерогенні хімічні процеси*, які відбуваються на поверхні розділу декількох фаз (твердіння в'язучих, корозія та ін.). Швидкість гетерогенних процесів залежить від площі реакційної поверхні, тому, щоб прискорити твердіння цементів, утворення цементного клінкеру, отримання ряду керамічних матеріалів та ін., слід тонко подрібнювати вихідні продукти. Поверхню розділу фаз збільшують також іншими методами, наприклад, інтенсивним перемішуванням, використанням теплообмінних пристроїв та ін.

У гетерогенних процесах найбільш повільними стадіями є дифузія вихідних речовин у зону реакції та кінцевих продуктів з цієї зони. Якщо на поверхні розділу фаз з підвищенням температури на 1°C швидкість реакції збільшується приблизно у 2...4 рази, то швидкість дифузійних процесів на кожен градус підвищення температури зростає на 1...3%.

Рівноважний стан окремих речовин або їх сумішей залежить від зовнішніх умов (температури і тиску) і характеризується кількістю і концентрацією утворених фаз. Співвідношення між кількістю компонентів, фаз і ступенів свободи рівноважної системи встановлюється правилом фаз Гіббса. Під кількістю *ступенів свободи* розуміють найменшу кількість параметрів, які характеризують стан системи. Зазвичай для фізико-хімічних систем параметрами стану є тиск і температура. Відповідно до *правила фаз* для фізико-хімічних систем у стані рівноваги сума кількості ступенів свободи і кількості фаз дорівнює кількості компонентів, збільшеній на два

$$f + n = k + 2, \quad (3.7)$$

де f – кількість ступенів свободи;

n – кількість фаз;

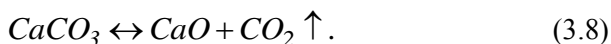
k – кількість компонентів.

Розглянемо приклади рівноважних станів фізичної та хімічної систем. Прикладом фізичної системи може бути вода.

Вода у стані рівноваги складатиметься з однієї, двох або трьох фаз (рис. 3.2). Якщо вода складається тільки з рідкої фази, то температуру і тиск можна змінювати у певних межах без утво-

рення нової фази, тобто система двоваріантна ($f=1+2-1=2$). Якщо є дві фази (припустимо, рідка вода і насичена пара), довільно можна змінити лише один з параметрів системи – температуру або тиск, і система є одноваріантною ($f=1+2-2=1$). Якщо тиск більший за рівноважний, то вода перетворюється в пару і система стає однофазною. Рівноважне існування трьох фаз – льоду, рідкої води і пари, можливе тільки при певних значеннях температури і тиску ($0,0076^\circ\text{C}$ та $610,5\text{ Па}$), така система називається нонваріантною ($f=1+2-3=0$).

Прикладом хімічної системи може бути карбонат кальцію, що розпадається при нагріванні на CaO і CO_2 :



На відміну від попередньої системи тут два незалежні компоненти. Рівновага реакції можлива при зміні у певних межах одного з параметрів, наприклад, температури ($f=2+2-3=1$).

Для розробки технологічних процесів отримання матеріалів із заданими властивостями потрібно знати умови існування окремих фаз, поведінку досліджуваних систем при зміні температури і тиску. З цією метою застосовують *діаграми стану* – графічні зображення співвідношення між параметрами стану фізико-хімічних систем. Найбільше значення в будівельному матеріалознавстві мають діаграми типу склад – властивість і особливо концентраційно-температурні діаграми, їх будують за експериментальними даними, отриманими за допомогою різних фізико-хімічних методів аналізу. Кожній фазі на діаграмі стану відповідає певний геометричний образ – точка, лінія або поверхня. Початку кристалізації відповідає *лінія ліквідуса*, вище якої розмі-

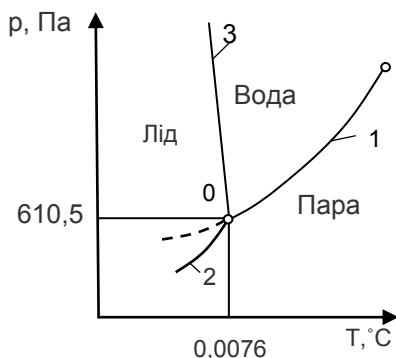


Рис. 3.2. Діаграма рівноважного стану води:

- 1 – вода-пара; 2 – лід-пара;
- 3 – лід-вода

ментальними даними, отриманими за допомогою різних фізико-хімічних методів аналізу. Кожній фазі на діаграмі стану відповідає певний геометричний образ – точка, лінія або поверхня. Початку кристалізації відповідає *лінія ліквідуса*, вище якої розмі-

щена область існування рідкої фази, а закінченню кристалізації – *лінія солідуса*, нижче якої лежить область існування твердої фази.

Розглянемо найпростішу діаграму стану двокомпонентної системи А-В, яка характеризується повною взаємною розчинністю у рідкій фазі та відсутністю розчинності у твердих фазах (рис. 3.3, а). Діаграма ділиться лініями ліквідусу $T_{\text{аЕ}}$ і $T_{\text{вЕ}}$ та лінією солідусу FG на чотири області. В межах області I, обмеженою знизу кривими ліквідусу, існує тільки одна рідка фаза, склад якої змінюється від А до В. Для неї можливі два ступені свободи ($f=2+1-1=2$). Точки в областях II і III відповідають таким значенням температури і концентрації системи, при яких можуть існувати дві фази: тверда – кристали компонента А в області II, компонента В в області III і рідка – розплав. За цих умов система має один ступінь свободи ($f=2+1-2=1$).

В умовах, які відповідають точці Е, можуть одночасно існувати три фази, що складаються з двох компонентів, як у твердому, так і у рідкому стані, система є неваріантною ($f=2+1-3=0$). Вміст двох компонентів, відповідний цій точці, називається евтектичним складом або *евтектикою*. Евтектична температура – найнижча з усіх температур, при яких система може існувати у рідкому стані.

В області IV, розміщеній нижче лінії солідуса, система знаходиться лише у твердому стані.

За діаграмою стану з допомогою графічних і аналітичних методів можна вирішувати задачі визначення складів сумішей. Наприклад, визначимо за діаграмою рис. 3.3.а, склад розплаву речовин А і В, взятих у певному співвідношенні, при температурі Т. Відповідно до правила рівноваги важеля добуток маси кристалів В на плече TP дорівнює добутку маси розплаву, який залишився, тобто L на плече PS:

$$B \cdot TP = L \cdot PS. \quad (3.9)$$

Кількість масових частин $B=L \cdot PS/TP$, а розплаву $L=100-B$. Підставивши значення L у вираз (3.9), будемо мати:

$$B = (100 - B)PS/TP. \quad (3.10)$$

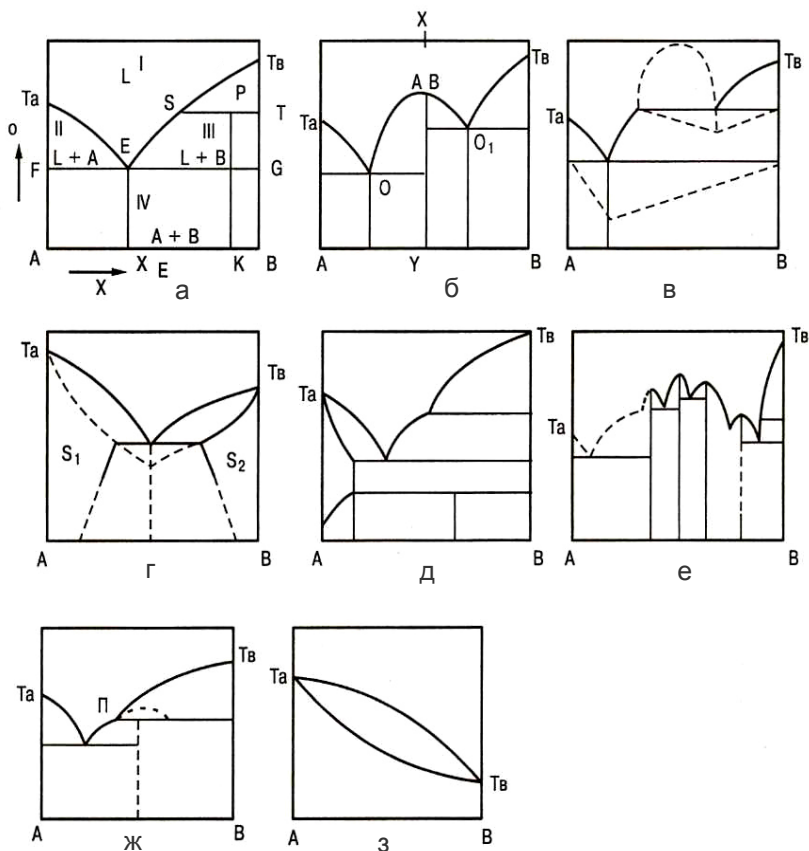


Рис. 3.3. Основні види діаграм стану двокомпонентних систем:

а – проста евтектика (повна розчинність у рідкій фазі та відсутність розчинності у твердих фазах); б – хімічна сполука; в – обмежена розчинність у рідкому стані; г – обмежена розчинність у твердому стані; д – поліморфні перетворення; е – декілька хімічних сполук; ж – хімічна сполука, яка плавиться з розпадом; з – безперервний ряд твердих розчинів

Вимірявши на діаграмі відрізки PS і TP, можна знайти спочатку кількість кристалів речовини В, що виділяється при температурі Т в точці Р, а потім розплаву L (в мас.%).

Діаграми систем, що складаються з двох компонентів, які утворюють між собою одну або декілька хімічних сполук, мають деякі особливості. Так, система на рис.3.3,б має дві евтектичні точки O та O_1 ; і один максимум AB , що означає утворення хімічної сполуки. Перша евтектична точка O відповідає евтектиці речовин A і AB , друга O_1 – речовин AB і B . Пряма XY розділяє діаграму на дві частини, які можна розглядати як окремі самостійні діаграми двокомпонентних систем. Якщо на діаграмі є два або більше максимумів, то це означає, що дані компоненти утворюють відповідну кількість хімічних сполук.

На діаграмі стану системи з хімічною сполукою, яка плавиться з розкладанням, ліквідус характеризується «прихованим максимумом» (пунктирні лінії на рис. 3.3), що показує недосяжну для плавлення цієї сполуки температуру. Точка Π (рис. 3.3, ж), що характеризує склад розплаву, який виникає при розкладанні хімічної сполуки, називається точкою *перитектики*.

При *поліморфних перетвореннях*, тобто перетвореннях, пов'язаних зі зміною кристалічної структури речовин при зміні зовнішніх умов, на діаграмі з'являються додаткові горизонтальні лінії, які визначають області стійкості окремих модифікацій.

Діаграми двокомпонентних систем, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів, не мають мінімумів на кривих плавлення. Нижче лінії солідусу і вище лінії ліквідусу система однофазна і є твердим або рідким розчином.

На діаграмі (рис. 3.3, г) показані відповідні області, які виникають при утворенні твердих розчинів обмеженої розчинності (область S_1 – тверді розчини компонента B у компоненті A , S_2 – A у B).

На рис. 3.4 наведена діаграма стану двокомпонентної системи $SiO_2 - Al_2O_3$, що використовується на практиці при теоретичних обґрунтуваннях технологічних процесів керамічних виробництв. Діаграма складається з восьми областей: I – розплав обох компонентів; II – суміш розплаву з кристалами *кристобаліту* – одного з поліморфних різновидів кремнезему, що знаходиться у стабільному стані при температурах $1470...1728^\circ C$; III – розплав зі змінним вмістом кристалів *муліта* (муліт – мінерал

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$): IV – суміш розплаву з кристалами *корунду* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); V – суміш розплаву і твердого розчину муліта; VI – твердий розчин муліта; VII – суміш твердого розчину муліта і кристалів корунду; VIII – суміш кристалів кристобаліту і муліта.

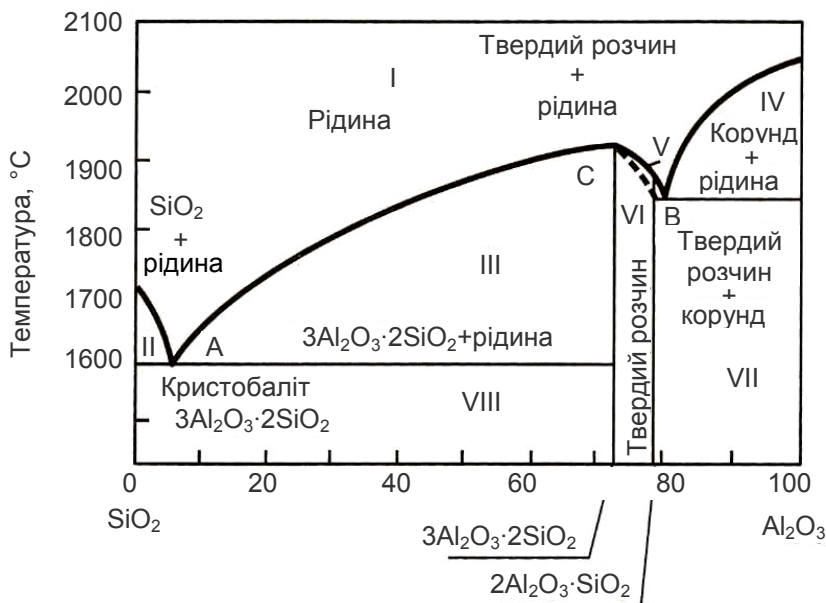


Рис. 3.4. Діаграма стану системи SiO_2 – Al_2O_3

У системі SiO_2 – Al_2O_3 є дві евтектичні точки – А при 1585°C і В при 1850°C і один максимум С, що відповідає складу муліта з температурою плавлення 1910°C .

У трикомпонентних системах склади показують за допомогою рівностороннього трикутника концентрацій. Вершини трикутника А В С означають 100% відповідного компонента. Точки всередині трикутника відображають певні співвідношення трьох компонентів.

Так, на рис. 3.5 склад, заданий точкою D, характеризується таким вмістом компонентів: 40% А, 30% В, 30% С. На рис. 3.6 представлені приклади використання трикутника концентра-

цій для зображення хімічного складу золи, отриманої при спалюванні кам'яного вугілля різних басейнів.

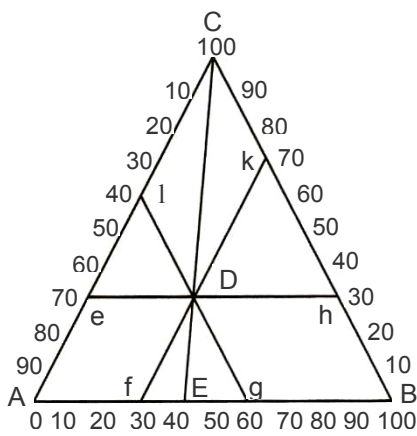


Рис. 3.5. Рівносторонній трикутник концентрацій

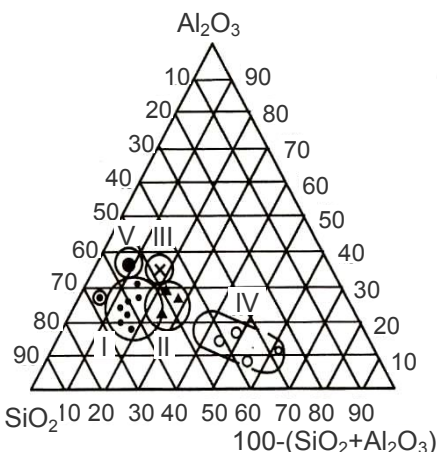


Рис. 3.6. Хімічний склад зол електростанцій, які працюють на вугіллі різних басейнів:
I...V – відповідно Кузнецького, Донецького, Підмосковного, Кансько-Ачинського, Екибастузького

У виробництві силікатних будівельних матеріалів важливе місце належить таким потрійним системам, як $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ широко використовується у промисловості вогнетривів, цементній і керамічній промисловості. Діаграма стану цієї системи представлена на рис. 3.7. У системі є 15 хімічних сполук, з яких три – прості оксиди, дві – потрійні, інші – бінарні сполуки. Потрійними (тобто такими, що включають три оксиди) сполуками є *анортит* $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та *геленіт* $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (температури плавлення відповідно 1553 і 1593° С) Анортит – мінерал, який часто зустрічається в гірських породах, а геленіт – у різних металургійних шлаках.

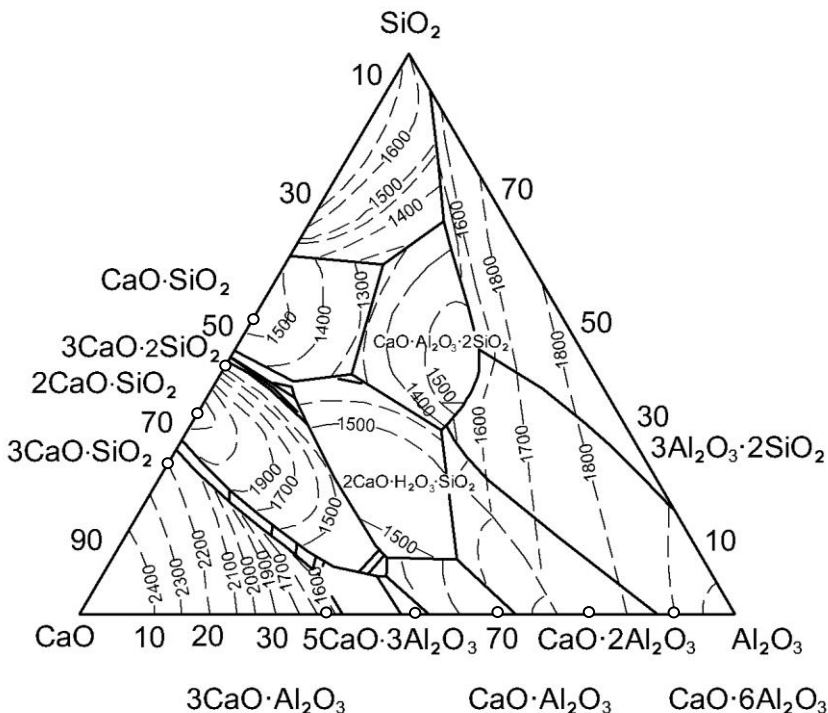


Рис. 3.7. Діаграма стану системи

Серед подвійних сполук особливо важливими є $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – мінерали портландцементного клінкеру; $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – основний мінерал глиноземистого цементу; $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ – муліт – мінерал, що входить у керамічні вироби і надає їм вогнетривкість, підвищені електроізоляційні властивості та ін.

На діаграмах потрійних систем відмічають температури плавлення чистих компонентів, а також подвійних і потрійних евтектик. Для визначення температур кристалізації на діаграму наносять *ізотерми* – лінії однакової температури.

3.2. Моделювання у дослідженнях будівельних матеріалів

У будівельному матеріалознавстві моделювання традиційно використовується як один із основних метод дослідження. Вже перші зразки для визначення механічних властивостей матеріалів були їх фізичними моделями, а перші емпіричні залежності – математичними моделями. З розвитком технології отримання будівельних матеріалів із заданими властивостями, фізичних і кібернетичних методів дослідження і технічних засобів для їх реалізації значення моделювання неухильно зростає.

До найбільш загальних визначень моделі належить визначення акад. В.С. Немчинова: “*Модель* є засобом виділення будь-якої об’єктивно діючої системи, закономірних зв’язків і відносин, що мають місце в досліджуваній реальній дійсності”.

Запропонована велика кількість класифікаційних схем моделей. При дослідженні матеріалів їх речовинний склад може моделюватися субстанціональними, структура – структурними, а поведінка – функціональними моделями. *Субстанціональні* моделі розглядають сам матеріал (субстанцію) за його основними властивостями. Так, зразок для лабораторних випробувань, маючи зазвичай значно менші розміри, ніж конструкція або виріб, моделює матеріал в цих об’єктах за основними властивостями. *Структурні* моделі імітують окремі ознаки структури матеріалів або їх поєднання (взаємне розташування структурних елементів на мікро- та макрорівнях, способи укладання зерен, розміщення пор і дефектів, механізм формування структурних блоків та ін.) (рис. 3.8).

За *функціональними* моделями вивчається поведінка матеріалу у певних умовах. Типовим прикладом функціональних є реологічні моделі матеріалів. Наприклад, в основі моделі пластично-в’язкого матеріалу (рис. 3.9) лежить уявлення про те, що його поведінка під навантаженням аналогічна поведінці послідовно з’єднаної пружини і поршня, що рухається у в’язкій рідині.

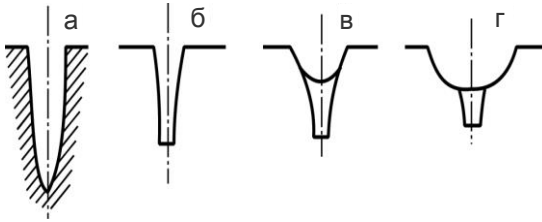


Рис. 3.8. Моделі тріщин у твердих матеріалах:

а – за Гриффітсом; б – за П.О.Ребіндером; в – за уявленнями Г.М.Бартенєва, І.В.Разумовської, П.О.Ребіндера: а, б, в – моделі тріщин в ідеально крихкому матеріалі; г – тріщина у реальному твердому матеріалі (за Г.М.Бартенєвим)

Всі моделі умовно поділяють на два класи – фізичні та математичні.

Фізичне моделювання ґрунтується на використанні принципів подібності.

Найпростішим видом подібності є геометрична, яка ґрунтується на використанні параметрів, які зберігають незмінні значення у моделі і натурі – т.зв. *коефіцієнтів подібності*.

Розрізняють повну і неповну подібність. В останньому випадку розглядають подібність об'єктів, наприклад, тільки у часі або у просторі. Наближена подібність пов'язана з деякими спрощуючими припущеннями, заздалегідь відомими і кількісно оціненими на підставі аналітичних чи експериментальних досліджень. Подібність може бути встановлена для явищ, які підпорядковуються як детермінованим законам, так і статистичним закономірностям. В останньому випадку кажуть про наявність *статистичної подібності*.

Всі види подібності підпорядковуються загальним закономірностям, що описуються теоремами подібності. Для подібних явищ можна виділити деякі співвідношення параметрів або

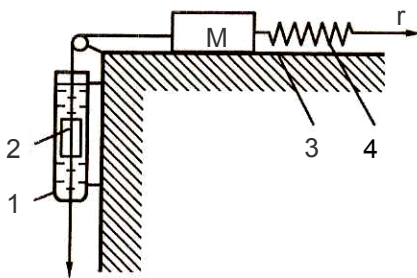


Рис. 3.9. Модель пластично-в'язкого тіла (Бінгама-Шведова)

1 – циліндр; 2 – поршень;
3 – стіл; 4 – пружина

Всі види подібності підпорядковуються загальним закономірностям, що описуються теоремами подібності. Для подібних явищ можна виділити деякі співвідношення параметрів або

критерії подібності (π), які чисельно однакові тобто

$$\pi = idem, \quad (3.11)$$

(“idem” – від латинського – “те ж”).

У вигляді залежності між критеріями подібності можна записати повне рівняння фізичного процесу і поширити результати досліджень на цілий ряд подібних об'єктів.

Математичне моделювання ґрунтується на використанні системи формул, рівнянь, нерівностей та ін., що відображають істотні властивості досліджуваного об'єкта або явища.

Математичні моделі можна об'єднати у дві групи – детерміновані і стохастичні або імовірнісні.

У *детермінованих* моделях вхідні параметри $x_1, x_2 \dots x_m$ пов'язані з вихідними $y_1, y_2 \dots y_n$ системою функціональних рівнянь:

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2 \dots x_m), \\ y_2 &= f_2(x_1, x_2 \dots x_m), \\ &\dots\dots\dots \\ y_n &= f_n(x_1, x_2 \dots x_m). \end{aligned} \quad (3.12)$$

У детермінованих моделях відображається жорсткий причинно-наслідковий зв'язок, їх побудова можлива при досить повному теоретичному та експериментальному вивченні системи, вони зазвичай придатні для опису порівняно простих явищ і мають обмежене застосування.

Найбільші можливості у матеріалознавчих дослідженнях представляють *стохастичні* моделі, при побудові яких використовуються кібернетичні уявлення про т.зв. “чорну” або “сіру” скриньки, що розрізняються так в залежності від відсутності або наявності певних попередніх відомостей щодо виду моделі об'єкта (рис. 3.10). Для систем “чорної” і “сірої” скриньок невідома внутрішня структура, завдання моделювання полягає в тому, щоб дослідити зміну параметрів “виходу” Y при зміні параметрів (факторів) “входу” X і отримати рівняння зв'язку, використовуючи їх для встановлення і аналізу причинно-наслідкової природи, оптимізації рецептурно-технологічних рішень. Крім факторів X на вході виділяються також некеровані фактори Z ,

які у процесі дослідження лише контролюються, і неконтрольовані фактори U , які належать до “збурюючих впливів” на об’єкт дослідження.

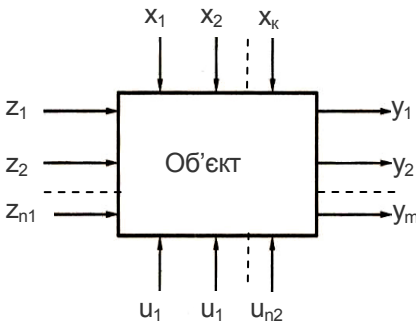


Рис. 3.10. Схематичне подання об'єкта дослідження у вигляді "чорної скриньки"

Стохастичні моделі отримують із застосуванням експериментально-статистичних методів, обробляючи дані "пасивного" або "активного" експерименту. При "пасивному" експерименті проводять дослід з почерговим варіюванням кожного фактора або збирають необхідний статистичний матеріал, не проводячи спеціальних дослідів. "Активний" експеримент ставиться за заздалегідь

складеним планом (планування експерименту), при цьому передбачається зміна всіх досліджуваних факторів.

Активний багатофакторний експеримент має ряд переваг.. Він дозволяє за рахунок вибору оптимального плану істотно зменшити обсяг експериментальних робіт. При плануванні експериментів математичним методом відводиться активна роль на всіх етапах дослідження: при формалізації апріорної інформації, при виконанні дослідів і обробці їх результатів, пошуку оптимального рішення (рис. 3.11).

Обробка отриманих даних проводиться за допомогою кореляційного та регресійного аналізів. Найпростішим рівнянням парного зв'язку між досліджуваним параметром y і певним фактором x , є лінійне рівняння виду:

$$y = b_0 + b_1 x. \quad (3.13)$$

Найпростішою формою представлення множинної кореляції між параметром y та факторами x_1, x_2, \dots, x_n , є лінійна залежність виду:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n. \quad (3.14)$$

Кореляційні зв'язки можуть бути виражені і нелінійними залежностями, а також добутком деяких функцій, кожна з яких виражає зв'язок лише з однією змінною.

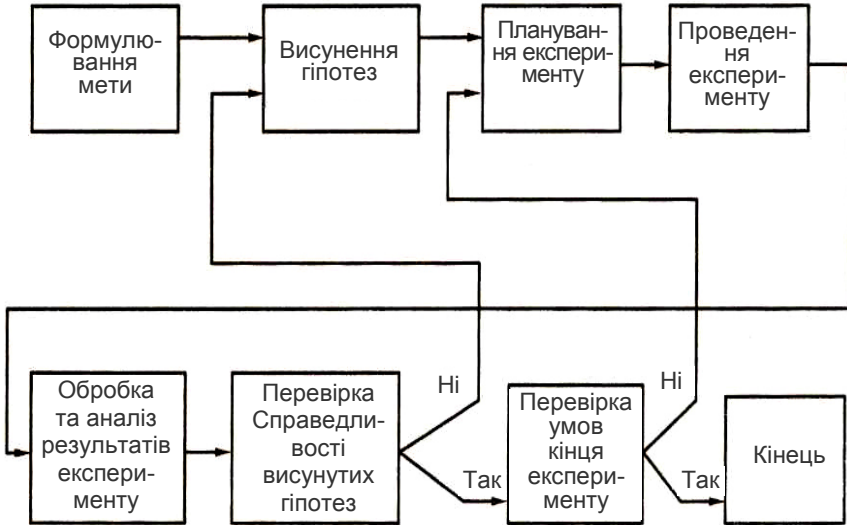


Рис. 3.11. Стратегія побудови математичної моделі

Якщо *кореляційний аналіз* дозволяє знайти силу зв'язку між змінними, то *регресійний* – отримати рівняння, визначити значимість коефіцієнтів і встановити його адекватність. *Регресійний аналіз* базується на гіпотезі, що зв'язок між параметрами може бути описаний безперервною функцією, яка розкладається у ряд Тейлора. Отримане при цьому поліноміальне *рівняння регресії* має загальний вигляд:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j=1}}^n b_{ij} x_i x_j + \dots, \quad (3.15)$$

де b_0 , b_i , b_{ii} , b_{ij} – коефіцієнти рівняння, що характеризують силу впливу досліджуваних факторів і ефекти їх взаємодії.

Коефіцієнти рівняння регресії визначаються методом найменших квадратів, при яких мінімізується сума квадратів різниць Δ_u між експериментальними \bar{y}_u та розрахованими за моделлю значеннями \hat{y}_u :

$$\sum_{u=1}^N \Delta_u^2 = \sum_{u=1}^N (\bar{y}_u - \hat{y}_u)^2 \rightarrow \min, \quad (3.16)$$

де N – обсяг вибірки.

Перевірка гіпотези про адекватність моделі проводиться за допомогою статистичного аналізу зіставленням точності моделі з величиною, що характеризує точність виконаних дослідів. У моделях фактори x_i враховуються зазвичай у кодованому (безрозмірному) вигляді:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{\Delta X_i}, \quad (3.17)$$

де X_i – натуральне значення i -го фактора;

X_{i_0} – натуральне значення i -го фактора на нульовому (основному) рівні;

ΔX_i – крок варіювання.

На даний час розроблено велику кількість типових планів для побудови лінійних і квадратичних моделей (для прикладу на рис. 3.12 наведена схема плану Кіфера), а також комп'ютерних програм, що дозволяють повністю опрацювати вихідні дані, виконати необхідний аналіз.

Вид планування залежить від характеру процесів, які вивчаються. Планування на двох рівнях застосовують, якщо можна до дослідів передбачити прямолінійний зв'язок між параметрами, які вивчаються у вибраній області варійованих факторів, а також для визначення напрямку руху в область оптимальних значень вихідних параметрів. Воно дозволяє отримати модель у вигляді поліному першого ступеня, яка містить лінійні члени ($\sum b_i x_i$) та при необхідності взаємодії першого порядку ($\sum b_{ij} x_i x_j$).

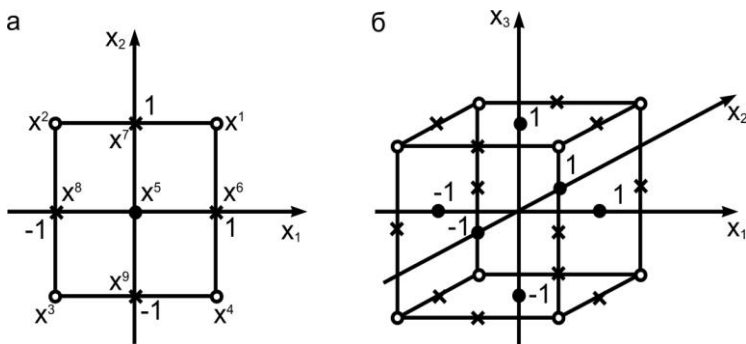


Рис. 3.12. Схема експериментів за D-оптимальним планом Кіфера на кубі при числі факторів $n=2$ (а) і $n=3$ (б)

Величина лінійних коефіцієнтів регресії характеризує ступінь впливу факторів, а знак – його напрямок.

Для побудови лінійних та неповних квадратичних моделей застосовують *повний факторний експеримент* (ПФЕ), в якому передбачені усі можливі комбінації факторів на двох рівнях (планування типу 2^k , де k – число варійованих факторів) або частину ПФЕ- *дробову репліку*, одержану діленням ПФЕ зазвичай на число, кратне двом: напіврепліку (планування 2^{k-1}); $1/4$ репліки (планування 2^{k-2}) і т.д.

В табл. 3.1 приведені матриці планування ПФЕ ($k=2\dots 4$).

Після виконання дослідів згідно матриці ПФЕ або дробової репліки значення коефіцієнтів регресії розраховують за формулою:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iu} y_u}{n}, \quad (3.18)$$

де x_{iu} – кодоване значення фактора x_i у i -му досліді;

y_i – значення вихідного параметра у тому ж досліді.

Таблиця 3.1

Матриця ПФЕ (k=2...4)

| Точки плану, u | Фактори | | | | Вихідний параметр, y_u |
|------------------|---------|-------|-------|-------|--------------------------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | |
| 1 | +1 | +1 | +1 | +1 | y_1 |
| 2 | +1 | -1 | +1 | +1 | y_2 |
| 3 | -1 | +1 | +1 | +1 | y_3 |
| 4 | -1 | -1 | +1 | +1 | y_4 |
| 5 | +1 | +1 | -1 | +1 | y_5 |
| 6 | +1 | -1 | -1 | +1 | y_6 |
| 7 | -1 | +1 | -1 | +1 | y_7 |
| 8 | -1 | -1 | -1 | +1 | y_8 |
| 9 | +1 | +1 | +1 | -1 | y_9 |
| 10 | +1 | -1 | +1 | -1 | y_{10} |
| 11 | -1 | +1 | +1 | -1 | y_{11} |
| 12 | -1 | -1 | +1 | -1 | y_{12} |
| 13 | +1 | +1 | -1 | -1 | y_{13} |
| 14 | +1 | -1 | -1 | -1 | y_{14} |
| 15 | -1 | +1 | -1 | -1 | y_{15} |
| 16 | -1 | -1 | -1 | -1 | y_{16} |

Виходячи із загального виразу (3.18) розрахункові формули для коефіцієнтів регресії b_0 та b_{ij} будуть:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n y_u}{n}; \quad (3.19)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^n x_{i_u} x_{j_u} y_u}{n}. \quad (3.20)$$

Для технологічного аналізу та відбору суттєвих факторів поряд із перевіркою адекватності рівняння виконується також оцінювання значимості коефіцієнтів регресії. Значимість коефіцієнтів регресії b_i можна оцінити знайшовши експериментальне значення t- критерію (t_i) та порівнявши його з табличним:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}, \quad (3.21)$$

де S_{b_i} – середнє квадратичне відхилення при визначенні коефіцієнтів регресії.

При вивченні нелінійних залежностей в широкому діапазоні зміни факторів використовують *плани другого порядку*. Для планів другого порядку кожний фактор необхідно планувати не менше ніж на трьох рівнях: верхньому (+1), середньому (0) та нижньому (-1).

Найбільш легко піддаються аналізу лінійні моделі. Знак при коефіцієнті показує характер впливу відповідного фактору: знак "+" свідчить про те, що зі збільшенням значення фактора величина відповідного вихідного параметра збільшується, а знак "-" – про те, що вона спадає. Чим більше значення коефіцієнта, тим сильніший вплив фактора. Якщо необхідно отримати максимальне значення вихідного параметра, значення всіх факторів, коефіцієнти b_i яких мають знак "+" слід приймати максимальними, а значення факторів, коефіцієнти b_i яких мають знак "-" – мінімальними. Абсолютні значення коефіцієнтів рівнянь регресії збільшуються зі збільшенням інтервалів варіювання.

У неповних квадратичних рівняннях регресії знак перед коефіцієнтом лінійного члена відповідає напрямку зміни вихідного параметра за умови, що інші фактори прийняті на основному рівні. Знак "+" перед коефіцієнтом взаємодії свідчить про те, що збільшення вихідного параметра можливе тільки, якщо взаємодіючі фактори перебувають одночасно на верхньому або нижньому рівні, а знак "-" – про те, що один фактор є бажаним на верхньому, а інший – на нижньому рівні.

Квадратичні рівняння, якщо прийняти значення всіх факторів (за винятком одного) на основному рівні, можна перетворити в рівняння параболи наступного виду:

$$\hat{y} = b_0 + b_i x_i + (b_{ii} x_i)^2. \quad (3.22)$$

Дане рівняння має екстремумом (максимум або мінімум) у точці $x_{ext} = b_i / 2b_{ii}$. Абсолютне значення коефіцієнта b_i відповідає швидкості зміни досліджуваного фактора x_i .

Із застосуванням поліноміальних моделей можна вирішувати великий комплекс завдань проектування оптимальних складів і структури матеріалів із заданими властивостями, технологічних параметрів, що забезпечують задані умови оптимальності.

В.А. Вознесенський сформулював та методично розробив 10 типів задач, що вирішуються індивідуально або спільно на основі однієї поліноміальної моделі і дозволяючих визначити:

1. значення вихідного параметру (\hat{y}) для розташованої усередині області вивченого факторного простору точки з координатами, відмінними від точок плану експерименту (інтерполяційна задача);

2. значення \hat{y} для точок, розташованих поза областю вивченого факторного простору (екстраполяційна задача);

3. геометричну фігуру (*поверхню відгуку*), що описується моделлю (аналітико - геометрична задача);

4. мінімально можливе значення \hat{y} в зоні експерименту (мінімізація виходу Y);

5. максимально можливе значення \hat{y} в зоні експерименту (максимізація виходу Y);

6. можливі співвідношення між значеннями факторів в зоні експерименту для необхідного рівня \hat{y} (управління при фіксованому \hat{y});

7. мінімальні значення факторів, що характеризують витрати ресурсів при заданому рівні якості об'єкту (мінімізація ресурсів x_i при фіксованому \hat{y});

8. дані для побудови регулювальних діаграм для Y при двох перемінних і одному фіксованому факторі (управління Y при двох перемінних факторах);

9. дані для побудови однофакторних моделей, що описують вплив кожного фактора на \hat{y} (управління \hat{y} при одному перемінному факторі);

10. ефект впливу кожного фактора на величину \hat{y} (оцінювання ролі факторів x_i).

Розв'язання *інтерполяційних задач* дозволяє знайти значення вихідного параметра в межах області варіювання факторів

від +1 до -1. Підставляючи в отримане рівняння регресії кодовані значення кожного фактора (наприклад, 0,25; 0,5; 0,75; -0,3; -0,6; -0,75) одержуємо значення вихідного параметра при будь-яких проміжних сполученнях факторів.

Розв'язання *екстраполяційних задач* дозволяє прогнозувати значення вихідного параметра за межами області варіювання факторів, наприклад, при $x_j=1,1; 1,2; 1,3$. Однак необхідно мати на увазі, що екстраполяція може бути пов'язана з певними помилками в передбаченні і ці помилки стають більш помітніші, чим далі вихід за межі області варіювання. Екстраполяція можлива, якщо у дослідника немає сумнівів, що за межами області варіювання факторів характер функції залишається без змін.

Розв'язання *аналітико-геометричних задач* дозволяє на основі рівнянь регресії побудувати графіки і номограми для визначення вихідного параметра в межах області варіювання факторів.

Уявлення про геометричний образ досліджуваної функції відгуку можна отримати також побудовою відповідної поверхні у тривимірному просторі шляхом попереднього приведення рівняння другого порядку в типову канонічну форму (рис. 3.13).

Задачі досягнення мінімального або максимального значення \hat{y} полягають в знаходженні такого сполучення факторів, яке забезпечує максимальне (мінімальне) значення вихідного параметра – критерія ефективності при заданих обмеженнях. У цьому випадку екстремум можна знаходити шляхом диференціювання рівняння послідовно за x_1, x_2, \dots, x_j . Отримана система лінійних рівнянь прирівнюється до нуля. Шляхом її розв'язання знаходять значення x_j , що забезпечують екстремальне значення \hat{y} . Підставляючи знайдені значення x_j у вихідне рівняння, визначають екстремальне значення вихідного параметра.

Мінімізація або максимізація може досягатися також перебором всіх комбінацій x_1, x_2, x_3, x_4 на рівнях від -1 до +1 з шагом квантування Δx_i , аналізом рівняння в канонічній формі, а також за допомогою метода невизначених множників Лагранжа.

Задача управління полягає у визначенні таких комбінацій факторів, що забезпечують задані показники вихідного параметру. Для цього з отриманого рівняння регресії (наприклад, міцно-

сті бетону) вибирають найбільш значимий фактор (для бетону зазвичай C/B).

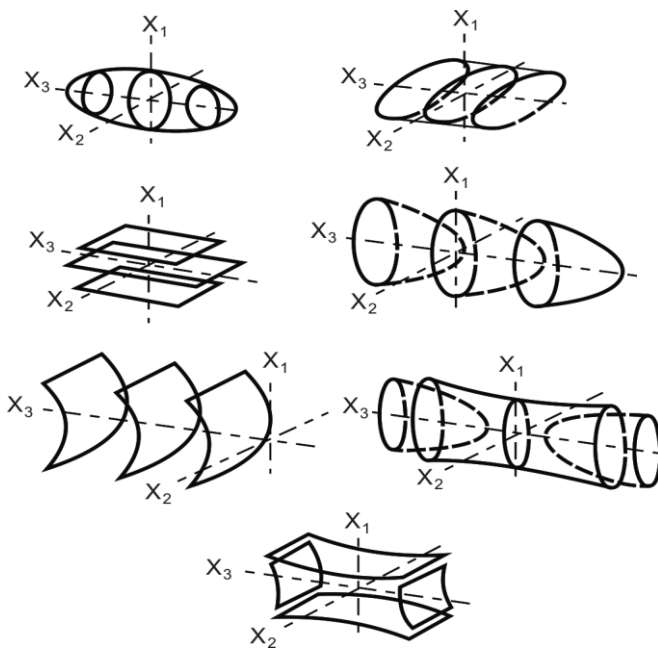


Рис. 3.13. Деякі тривимірні контурні поверхні, що характеризують майже стаціонарну область, яка описується рівнянням другого порядку, при $k=3$

Розв'язуючи рівняння регресії щодо цього фактора, визначають необхідне його значення, яке забезпечує при зміні інших факторів задане значення вихідного параметра.

Для управління \hat{y} при двох або одному перемінних факторах можуть бути використані ізолінії однакових значень \hat{y} при двох незалежних факторах x_i або однофакторні залежності.

Нижче наведено приклад рішення за допомогою моделі однієї з можливих інтерполяційних задач. Комплекс різноманітних задач можна вирішувати спільним аналізом поліноміальних моделей.

Приклад. Для регулювання цементно-водного відношення (C/V) бетонної суміші, необхідної для отримання бетону з відповідною міцністю при стиску (R_6) залежно від водопотреби (V), витрати пластифікуючої добавки ЛСТ (D) і активності цементу (R_u) потрібно було отримати математичну модель і побудувати по ній розрахункову номограму. При зміні вказаних факторів в бажаному діапазоні ($C/V=1,5...3,5$, $V=160..220$ кг/м³, $R_u=49,4...68,1$ МПа, $D=0...0,5\%$) виконані експерименти у відповідності з планом, що дозволяє отримати при 4^х варійованих факторах квадратичну поліноміальну модель. Після необхідного статистичного аналізу, що дозволив знайти значення відповідних коефіцієнтів і оцінити адекватність рівняння регресії, отримана поліноміальна математична модель:

$$y = 57,3 - 1,6x_1 + 22,9x_2 + 7,2x_3 - 1,6x_4 - 0,4x_1^2 - 1,6x_2^2 - 0,4x_3^2 - 2,8x_4^2 + 2,5x_2x_3, \quad (3.23)$$

де $x_1 = (B - 190)/30$; $x_2 = (C/V - 2,5)/1$; $x_3 = (R_u - 58,75)/9,35$;
 $x_4 = (D - 0,25)/0,25$.

Після виконання необхідних розрахунків за допомогою отриманої математичної моделі побудована необхідна номограма (рис. 3.14).

До числа основних матеріалознавчих задач відносяться задачі побудови і дослідження діаграм "склад-властивості" для багатокомпонентних сумішей.

При проектуванні складів будівельних матеріалів поряд з поліноміальними рівняннями регресії типу (3.15) використовують поліноми типу

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^K a_i \cdot V_i + \sum_{i=1}^K a_{ii} \cdot V_i^2 + \sum_{i \neq j} a_{ij} \cdot V_i \cdot V_j + \dots, \quad (3.24)$$

де a – статистичні оцінки дійсних коефіцієнтів регресії,
 V – досліджувані перемінні або фактори.

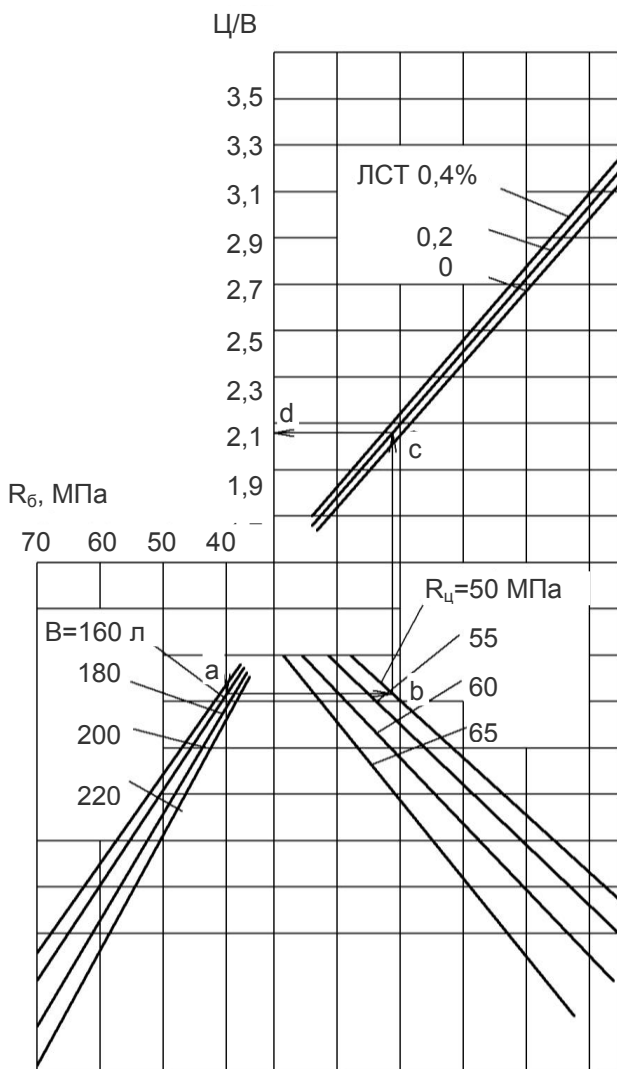


Рис. 3.14. Номограма для визначення цементно-водного відношення (Ц/В) при отриманні бетону з відповідною міцністю (R_6) залежно від водовмісту бетонної суміші (B), активності цементу ($R_{\text{ц}}$) і вмісту добавки ЛСТ

Відмінність між двома поліномами полягає в тому, що якщо в поліномі (3.15) фактори x_i є незалежними, то в поліномі (3.24) виконується умова:

$$\sum_1^n \varphi_i = 1, \quad (3.25)$$

де φ – парціальна частка i -го компонента бетонної суміші;
 n – число компонентів.

Поліноміальні моделі (3.24) застосовують, коли склад суміші задається $K-1$ питомими витратами компонентів або їх співвідношеннями. Вміст компонента φ_k , не варійованого відповідно до матриці планування, знаходиться з умови матеріального балансу:

$$\varphi_k = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} \varphi_i. \quad (3.26)$$

В задачах проектування складів матеріалів поліноміальні рівняння регресії можна використовувати як звичайні кількісні залежності справедливі при визначених граничних умовах. Якщо для нормованих властивостей матеріалу $\sum_{i=1}^m y_i$ отримані квадратичні поліноміальні моделі з $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots, x_k$ заданими факторами, то встановлення значення певного фактору X_n можливо при представленні моделей у вигляді квадратних рівнянь:

$$b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j - y_i = 0. \quad (3.27)$$

Задавшись нормованим значенням параметра (y_i) і стабілізувавши інші фактори на визначеному рівні, можна знайти значення x_n як кореня квадратного рівняння:

$$x_n = \frac{-C_n \pm \sqrt{C_n^2 - 4b_{nn}l}}{2b_{nn}}, \quad (3.28)$$

$$\text{де } C_n = b_n + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^k b_{ni} x_i;$$

$$l = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^K b_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^K b_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^K b_{ij} x_i x_j - y_i.$$

Поліном (3.24) зазвичай представляється у приведеному вигляді:

$$y = \sum A_i \cdot V_i + \sum A_{ij} \cdot V_i \cdot V_j, \quad (3.29)$$

де $A_i = a_0 + a_i + a_{ii}$; $A_{ij} = a_i + a_{ii} + a_{ij}$.

Однчасне варіювання К-компонентів суміші при використанні звичайних планів можливе при використанні парціальних відношень:

$$x_1 = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2}; \dots x_{K-1} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_{K-1}}{\varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_K}, \quad (3.30)$$

де φ – об'ємна концентрація компонента.

Шляхом простих перетворень можна знайти об'ємні частки кожного з компонентів суміші: $\varphi_1 = x_1 x_2$; $\varphi_2 = (1 - x_1) x_2$ і т.д.

При плануванні відношень (3.30) реалізується поліструктурний підхід до дослідження складів сумішей і матеріалів на їхній основі, коли в міру збільшення числа компонентів послідовно змінюється структурний рівень факторів.

Для одержання поліноміальних моделей типу (3.24) застосовують плани, що дозволяють оптимально розташувати експериментальні точки на симплексі-фігурі, утвореної безліччю $(K+1)$ незалежних точок у К-мірному просторі, що володіє мінімальною кількістю вершин (трикутника, тетраедри та ін.). Із симплексних планів найбільш відомі плани Шефе, особливістю яких є рівномірне розташування на симплексі експериментальних точок (симплексні решітки).

Поліноміальні моделі (3.24) безпосередньо дозволяють будувати і досліджувати на симплексі або його площинних проєкціях діаграми властивість-склад. В планах Шефе мінімізоване число експериментальних точок: так при $K=3$ воно дорівнює 6 у планах другого порядку, 10 – третього.

Для опису сумішевих систем використовують наведені поліноми типу:

$$y = \sum_1^m b_i x_i + \sum_{i < k} b_{ik} x_i x_{kij} \cdot \quad (3.31)$$

Приклад: Потрібно отримати математичну модель, яка описує вплив на міцність вібропресованого бетону зернового складу наповнювача, що включає три фракції $v_1=0,315\ldots 0,16$ мм, $v_2=0,16\ldots 0,08$ мм і $v_3<0,08$ мм.

Після виконання дослідів з використанням спеціального плану (симплекс-решітчастого плану Шеффе) і обробці експериментальних даних отримана математична модель міцності бетону $R_{ст}$ у вигляді рівняння регресії:

$$R_{cm} = 28,9v_1 + 36,9v_2 + 39,2v_3 + 9,4v_1v_2 - 3,8v_2v_3 + 10,2v_1v_2v_3, \quad (3.32)$$

де v_1, v_2, v_3 – вміст відповідних фракцій наповнювача в бетоні, який коливається від 0 до 100% від загальної кількості наповнювача.

Склад бетону: цемент – 300 кг/м³, заповнювач 1750 кг/м³, водоцементне відношення 0,52...0,55. Вміст наповнювача – 40% від маси заповнювача.

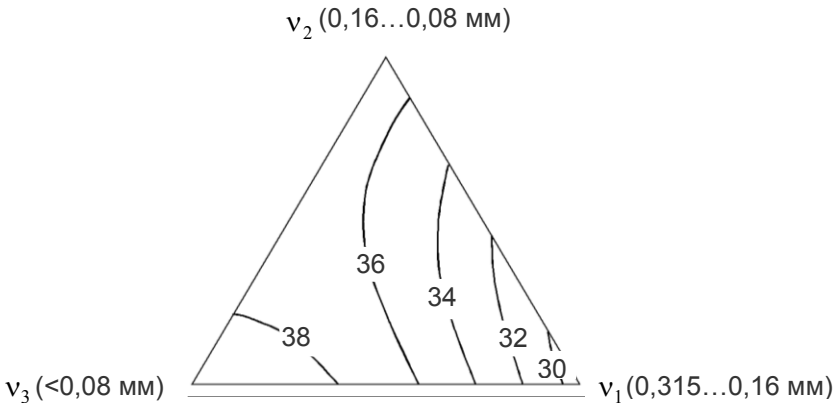


Рис. 3.15. Ізолінії при стиску, МПа вібропресованого бетону залежно від вмісту фракцій наповнювача

На трикутній діаграмі (рис. 3.15) наведені ізолінії міцності бетону, МПа залежно від об'ємного вмісту трьох фракцій наповнювача.

Метою математичного моделювання часто являється не тільки опис досліджуваної системи, але і визначення умов досягнення нею деяких оптимальних показників.

При дослідженні матеріалів критеріями оптимальності або ефективності можуть бути показники їх властивостей, техніко-економічні або технологічні параметри їх отримання (табл. 3.2). Задача оптимізації полягає в досягненні максимально або мінімально можливого значення критерію оптимальності, який може задаватися при певних обмеженнях (по витраті ресурсів, технологічними параметрами та ін.) (рис. 3.16...3.17). У деяких випадках можливе застосування узагальненого критерію оптимізації (K_0), математична модель якого має вигляд:

$$K_0 = \sum_i a_i x_i, \quad (3.33)$$

де x_i – часткові показники ефективності; a_i – коефіцієнт, який враховує порівняльну значимість i -го показника в моделі K_0 :

$$\sum_i a_i = 1. \quad (3.34)$$

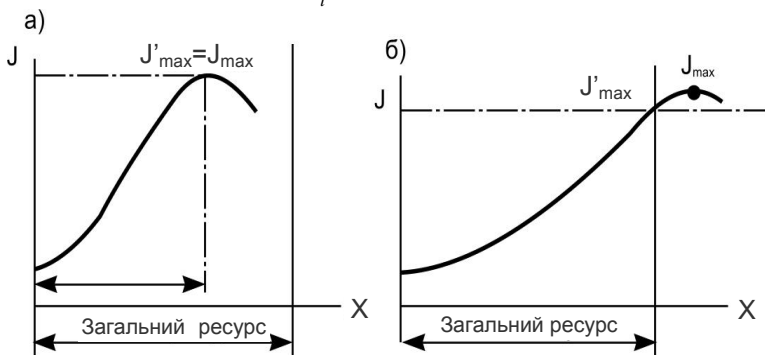


Рис. 3.16 Типи задач оптимізації (за В.А.Вознесенським):
а – досягнення заданого рівня критерію ефективності (J) при мінімальній витраті ресурсів; б – досягнення максимального рівня критерію ефективності при повній витраті виділених для досягнення цілі ресурсів

При двох або кількох критеріях ефективності, якщо вони однозначно не пов'язані кореляційним зв'язком неможливо од-ночасне досягнення їх екстремальних значень і оптимальні рі-шення лежать в компромісній зоні впливу факторів (рис. 3.17).

Таблиця 3.2

Деякі критерії оптимальності при проектуванні складів і структури матеріалів

| |
|---|
| Показник властивості (комплексу, співвідношення власти- востей) матеріалу (P_i): |
| $P_i \rightarrow \max(\min)$ |
| Відношення показників властивостей для даного матеріалу (P_i) і матеріалу еталонного складу (структури) (P_o): |
| $P_i / P_o \rightarrow \max(\min)$ |
| Відношення показників властивостей матеріалу до питомої витрати матеріального або енергетичного ресурсу, необхід- ного для його виготовлення (X): |
| $P_i / X \rightarrow \max$ |
| Питома витрата ресурсу |
| $X \rightarrow \min$ |
| Відношення питомої витрати ресурсу до показника власти- вості матеріалу: |
| $X / P_i \rightarrow \min$ |
| Питомий вартісний показник [*] : |
| $C \rightarrow \min$ |
| Відношення питомих вартісних показників для даного мате- ріалу і матеріалу еталонного складу (структури) (C_o) [*] : |
| $C / C_o \rightarrow \min$ |
| Відношення питомих вартісних показників і показників вла- стивостей (або навпаки) [*] : |
| $C / P_i \rightarrow \min$ (або $P_i / C \rightarrow \max$). |

Примітка.* – Критерій оптимальності передбачає у всіх випадках обов'язкове досягнення всіх заданих властивостей ма-теріалу.

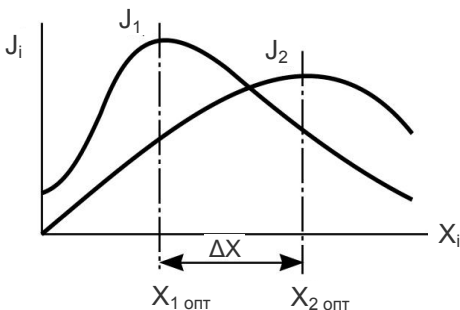


Рис. 3.17. Зміна критеріїв ефективності та зона компромісних рішень

При вирішенні завдань підбору оптимальних складів багатокомпонентних сумішей часто ставиться вимога визначити співвідношення компонентів, що дозволяє досягти не екстремальні, а задані показники властивостей матеріалу при мінімізації витрат лімітованого ресурсу. Для таких задач останній є

критерієм оптимізації і бажано отримання його математичної моделі, яка описує вплив на критерій досліджуваних факторів. Прикладом задач цього роду являється проектування складів бетону с заданими властивостями при мінімальній витраті цементу. При вирішенні цієї задачі розглядаються можливості зменшення витрати цементу при забезпеченні заданих показників легкоукладальності бетонної суміші, міцності та інших властивостей бетону. Для заданих умов у досліджуваній системі аналізуються на одній або декількох математичних моделях взаємозв'язки: - витрата цементу (Π) – водоцементне відношення (B/Π) – витрата води (B) – зерновий склад заповнювачів та ін. – і вибираються оптимальні рішення.

Все більш широко в дослідницькій і технологічній практиці застосовується *системний аналіз*, що включає всебічне кількісне порівняння альтернатив і вибір оптимальних рішень при широкому застосуванні математичного моделювання та ЕОМ. Системний аналіз доцільний при більш широкій, ніж зазвичай постановці завдань, наприклад, коли потрібно підібрати оптимальний склад бетону з одночасною оцінкою оптимальності вимог до нього. Для таких завдань переважно використання вартісних критеріїв оптимальності (собівартості, наведених витрат, прибутку та ін.).

При проектуванні оптимальних складів матеріалів із застосуванням системного аналізу, на першому етапі визначають оптимальні склади, що забезпечують комплекс необхідних властивостей при деяких заданих проектних параметрах, а на наступних виконують оптимізацію виду вихідних матеріалів і проектних параметрів з відповідним коригуванням складів. Для кожного етапу завдання формулюють критерії оптимальності та обмеження.

Розроблена значна кількість математичних методів оптимізації. Переважно для детермінованих систем з критерієм оптимальності у вигляді диференційованих функцій застосовують аналітичний пошук екстремуму, при цьому в задачах з обмеженнями використовують метод множників Лагранжа. Системи, що описуються лінійними алгебраїчними рівняннями з критеріями оптимальності у вигляді лінійних функцій, оптимізують за допомогою лінійного програмування, а багатостадійні процеси з критеріями оптимальності у вигляді адитивних функцій – динамічного програмування. Для оптимізації складних об'єктів хімічної технології в даний час застосовують самонастроювальні адаптивні алгоритми оптимізації, що реалізуються за допомогою автоматичних пристроїв.

Для статистичних об'єктів, що не мають детермінованого опису, застосовують методи крутого сходження, дисоціативно-кроковий метод та ін.

4. ЗАГАЛЬНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ОТРИМАННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Отримання будівельних матеріалів здійснюють із застосуванням комплексу технологічних процесів – подрібнення, помелу, плавлення, випалювання, тепловологісної обробки та ін. При отриманні, а потім і в процесі експлуатації матеріалів у конструкціях і спорудах відбуваються хімічні і фізико-хімічні процеси які активно впливають на склад, структуру і властивості матеріалів.

4.1 Фізико-хімічні процеси

До найважливіших фізико-хімічних процесів, що відбуваються при отриманні основних будівельних матеріалів, є процеси розчинення, гідратації, коагуляції, полімеризації, кристалізації, спікання. Залежно від виду матеріалів вирішальними є ті чи інші процеси. Наприклад, для штучних кам'яних матеріалів, отриманих при твердінні мінеральних в'язучих, основними є процеси гідратації і кристалізації новоутворень, а для органічних в'язучих – полімеризації і поліконденсації.

Формування керамічних матеріалів визначається піросилікатними реакціями процесів спікання, металів – процесами плавлення і кристалізації.

Розчиненням твердого тіла в рідині називають його руйнування під дією розчинника з утворенням розчину – гомогенної системи, що складається з розчинника і молекул або іонів, які перейшли в нього. При хімічній взаємодії розчинника з речовиною, що розчиняється, утворюються *сольватні сполуки* (якщо розчинник – вода, то *гідратні*), і в цих випадках практично неможливо виділити розчинену речовину з розчину кристалізацією. У разі, якщо немає хімічної взаємодії, може відбуватися зворотна кристалізація розчиненої речовини. Здатність речовини розчинятися при контакті з розчинником залежить від зміни енергії Гіббса ΔZ . Розчинними є тільки речовини, які мають $\Delta Z < 0$. В іншому випадку енергія, яку можна отримати від зміни ентальпії і ентропії, недостатня для руйнування кристалічної

решітки речовини, що розчиняється. Мірою розчинності речовини служить концентрація *насиченого розчину*. Розчинність більшості речовин з підвищенням температури зростає, але вона може і зменшуватися (рис. 4.1). Існують також *перенасичені розчини*, які є нестабільними, оскільки не перебувають у термодинамічній рівновазі з твердою фазою.

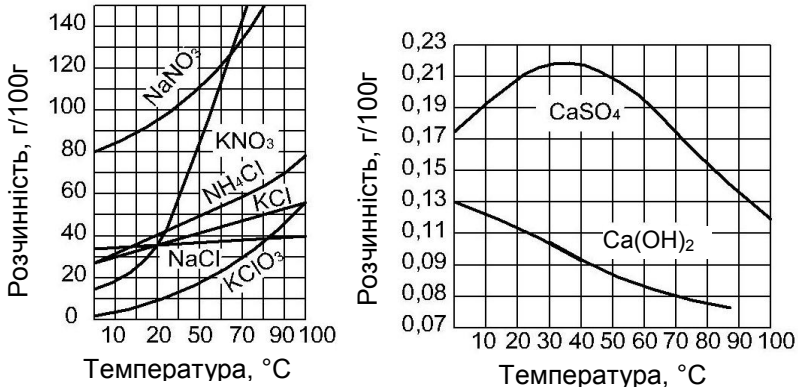


Рис. 4.1. Вплив температури на розчинність деяких речовин

Загальне рівняння швидкості розчинення має такий вид:

$$-\frac{dm}{F d\tau} = k(C_0 - C), \quad (4.1)$$

де m – маса розчиненого продукту;

F – площа поверхні кристалів;

τ – час;

k – коефіцієнт швидкості розчинення;

C_0 – концентрація насиченого розчину при певній температурі;

C – концентрація розчиненого продукту в рідкій фазі.

При розчиненні твердих тіл утворюються справжні або колоїдні розчини. *Істинний розчин* характеризується гомогенним розподілом частинок молекулярного або іонного розміру. До *колоїдних розчинів* належать системи з розміром частинок дисперсної фази 1...100 мкм. Необхідними умовами для утворення колоїдних розчинів є досить низька розчинність дисперсної фази і наявність речовин, що стабілізують колоїдні частин-

ки. На основі частинок іонного або молекулярного розміру можуть утворюватися колоїдні частинки за рахунок полімеризації або поліконденсації.

Процеси *гідратації* відповідно до сучасних уявлень відбуваються, головним чином, внаслідок хімічної взаємодії попередньо розчиненої речовини з водою (гідратація через розчин). Реакції гідратації і реакції гідролітичної дисоціації, які часто їх супроводжують, можна описати такими схемами:

$A + aq \rightarrow Aaq$; $A + aq \rightarrow A'aq + A''aq$; $A + B + aq = ABaq$, (4.2)
де A , A' , A'' , B – компоненти, що гідратують та гідратовані;
 aq – вода.

Термодинамічно можлива гідратація і в твердій фазі без попереднього розчинення вихідної речовини (*топохімічний процес*).

Розчинення і гідратація – найважливіші процеси, які зумовлюють твердіння мінеральних в'язучих речовин. Перебіг цих процесів залежить від умов і перш за все від водотвердого відношення. Частинки продуктів гідратації змінюються від колоїдних до кристалів, які можна спостерігати під мікроскопом. Утворення переважно колоїдних продуктів гідратації характерне для портландцементу і автоклавних матеріалів, кристалічних продуктів – для гіпсових і магнезійних в'язучих.

У висококонцентрованих дисперсних системах з розвинутою міжфазною поверхнею виникають просторові коагуляційні структури (рис.4.2). Для гідратаційних і поліконденсаційних або полімеризаційних в'язучих такі структури є проміжними, для в'язучих коагуляційного типу – основними. Так, в глиняних суспензіях дисперсні глинисті частинки – *міцели* заряджені від'ємним зарядом, який запобігає їх зчепленню. Після втрати заряду (висиханні) частинки глини злипаються і коагулюють. Утворені під час коагуляції гелі з плином часу втрачають воду і перекристалізуються.

В перенасичених розчинах мінеральних в'язучих матеріалів при їх твердінні відбуваються процеси *кристалізації*. Кристалізаційні процеси поділяють на елементарні процеси виникнення зародків кристалів і їх зростання.

За теорією Гіббса зародки кристалізації виникають, якщо в метастабільній системі (перенасичений розчин, переохолоджена рідина) є центри кристалізації (колоїдні вкраплення, сторонні частинки і т.п.).

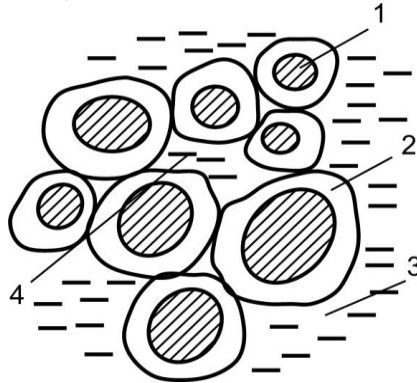


Рис. 4.2. Схема коагуляційної структури цементного тіста (за Ю.М.Баженовим):

- 1 – зерно цементу; 2 – сольватна оболонка; 3 – вільна вода;
4 – "затиснена" ("нерухома") вода

Ймовірність довільного утворення зародків (p) описують рівнянням:

$$p = e^{-\Delta U / kT}, \quad (4.3)$$

де k – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура;

ΔU – зміна вільної енергії між твердою і рідкою фазами.

Наявність центрів кристалізації призводить до зменшення ΔU за рахунок зниження енергії поверхні розділу фаз. Якщо центрів кристалізації порівняно небагато, то утворюється крупнокристалічна структура матеріалів, а якщо багато, то – дрібнокристалічна. Регулювання кількості центрів кристалізації за рахунок, наприклад, введення спеціальних добавок (затравок) дає можливість відповідно регулювати особливості структури матеріалів.

Зростання кристалів забезпечується доставкою розчиненого матеріалу. Швидкість росту кристалів:

$$v = (k_D S / \Delta)(C_n - C_H), \quad (4.4)$$

де k_D – коефіцієнт дифузії;

S – площа поверхні кристала;

Δ – товщина дифузного шару;

$C_n - C_H$ – різниця концентрації перенасиченого розчину і концентрації на поверхні кристала.

Дрібнокристалічна структура матеріалу утворюється за умови:

$$v_1 \geq v_2, \quad (4.5)$$

де v_1 – швидкість утворення зародків;

v_2 – швидкість росту кристалів.

Застосування добавок поверхнево-активних речовин дає можливість за рахунок вибіркової адсорбції уповільнити зростання кристалів і модифікувати їх.

Збільшення механічної міцності будівельних матеріалів в процесі твердіння обумовлено утворенням кристалічних зростків. За П.О. Ребиндером структура твердіння розвивається в два етапи:

- формування каркаса кристалічної структури з утворенням контактів зрощення;
- обростання каркаса без виникнення нових контактів.

Кристалічні контакти між частинками виникають, якщо вони наближаються одна до однієї при тепловому русі і дифузії на відстань не більше товщини подвоєного адсорбційного шару з молекул гідрату. На міцність твердіючих матеріалів особливо впливають величина та кінетика перенасичення рідкої фази.

Процеси кристалізації відбуваються не тільки в перенасичених розчинах при твердінні в'язких, а й при формуванні різних матеріалів з розплавлених мас – гірських порід, скла, шлаків, металів. Кристалізація з розплавів протікає при температурі нижчій, ніж рівноважна. На термодинамічній кривій при температурі кристалізації спостерігається горизонтальна площадка,

утворення якої пояснюється виділенням прихованої теплоти кристалізації (рис. 4.3). За умови вільного росту кристали мають правильну форму. Зазвичай під час кристалізації матеріалів утруднення вільного доступу живильної рідини до кристалів обумовлює їх неправильну форму (рис. 4.4). Такі кристали, які утворюють матеріали, називають *кристалітами*, або зернами. Розмір зерен, який визначається співвідношенням швидкості утворення зародків і їх зростання, істотно впливає на властивості матеріалів. Наприклад, для металів в'язкість і пластичність значно вище при дрібнозернистій структурі.

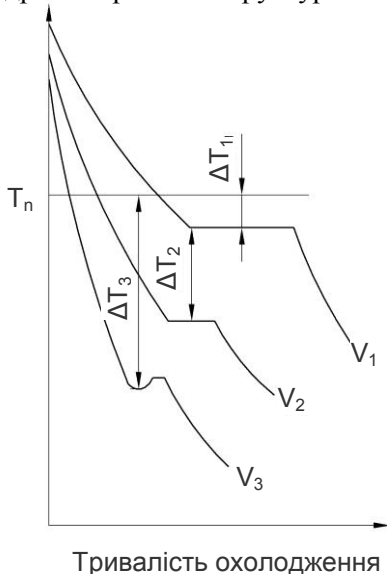


Рис. 4.3. Криві охолодження металу при кристалізації:
 V — швидкість охолодження; T_n — температура плавлення

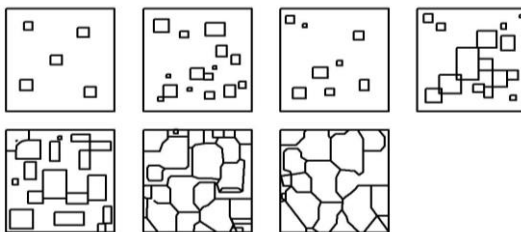


Рис. 4.4. Схема кристалізації металу

У зростаючих кристалах завжди є дислокації. На поверхні гвинтової дислокації існує сходи́нка, до якої легко приєднуються атоми, внаслідок чого на поверхні кристалів з'являються спіралі зростання висотою до кількох тисяч атомів. Кристалізація розплавів може сповільнюватися і практично зупинятися при високій в'язкості розплаву, а також при великих розмірах молекул або структурних груп, які утворюють розплав. В обох випадках для розплаву характерний низький коефіцієнт дифузії, яка визначається залежністю:

$$k_D = RT / (6\pi N r \eta), \quad (4.6)$$

де R – універсальна газова постійна;

T – температура середовища;

N – число Авогадро;

r – радіус молекул;

η – в'язкість.

Якщо коефіцієнт дифузії низький, а температури, що відповідають інтенсивному утворенню зародків і значній швидкості росту кристалів, істотно відрізняються, то розплав твердне в склоподібному стані. Найбільш характерним є склоподібний стан, що спостерігається при швидкому охолодженні силікатних розплавів.

Скло можна розглядати як переохолоджену рідину, воно за структурою ближче до розплавів, ніж до твердих тіл. Скло – нестабільна форма стану матеріалів і при певних впливах, наприклад випалюванні, воно може кристалізуватися. Процес кристалізації скла екзотермічний. Кристалізаційна здатність скла залежить від його хімічного складу. Наприклад, кристалізації силікатного скла перешкоджає наявність у невеликих кількостях одночасно MgO і Al_2O_3 , а прискорює – введення фтору.

На кристалізаційній здатності скла певного складу ґрунтується отримання склокристалічних матеріалів – *ситалів*, які мають особливо високі механічні властивості і стійкість.

Для керамічних і ряду інших випалювальних матеріалів структура формується при *спіканні*, яке відбувається при високих температурах, супроводжується усадкою і різким збільшен-

ням міцності. Спікання зумовлене переважно надлишковою вільною поверхневою енергією системи. При зменшенні цієї енергії виникає капілярний тиск (*лапласовські сили*), під дією якого утворюються контакти між частинками і зменшується пористість. У загальному випадку капілярний тиск обернено пропорційний середньому розміру частинок порошку, тому характеристика дисперсності в значній мірі визначає його спікання.

А.С. Бережний запропонував характеризувати спікання узагальненим коефіцієнтом Z :

$$Z = \frac{C_1(P_1 - P_2)}{P_1} + \frac{C_2(R_2 - R_1)}{R_1}, \quad (4.7)$$

де $(P_1 - P_2)/P_1$ – відносна зміна пористості;

$(R_2 - R_1)/R_1$ – відносне збільшення міцності;

C_1, C_2 – коефіцієнти.

Закономірності твердофазового спікання базуються на теорії Я.І. Френкеля – Б.Я. Пінеса. Відповідно до цієї теорії спікання розглядається як дифузійний процес заповнення речовиною пор матеріалу. Механізм переносу речовини при спіканні може бути різним: об'ємна дифузія, пластична течія, поверхнева дифузія і випаровування-конденсація, однак тільки в результаті об'ємної дифузії і пластичної течії відбувається усадка. Процес спікання можна активізувати за рахунок реакцій, що збільшують рухливість атомів (дисоціація, поліморфізм оксидів і т.д.), а також зовнішнього тиску (гаряче пресування).

Спікання за участю рідкої фази або рідинне спікання є найпоширенішим в технології кераміки, воно притаманне всій глиномісткій кераміці. Розрізняють 2 випадки рідинного спікання: 1 – взаємодія твердої і рідкої фаз відсутня; 2 – така взаємодія відбувається. Найчастіше взаємодія може бути незначною і не впливати на механізм спікання.

Спікання багатофазної кераміки супроводжується заповненням пор між зернами кристалічної фази розплавом і склеюванням кристалічних частинок. Для ряду керамічних матеріалів, наприклад, фарфору характерно змішане спікання за участю процесів у твердій фазі і в присутності розплаву.

Поряд з твердофазним спіканням і спіканням за участю рідкої фази можливі і особливі види спікання – за рахунок випаровування і конденсації, пластичної деформації, реакційне спікання. Перенесення речовини за рахунок випаровування її з одних кристалів і конденсації на поверхні інших можливе при спіканні деяких кристалічних тонкодисперсних порошків, наприклад, при отриманні карбіду кремнію. Спікання за рахунок пластичної деформації може відбуватися при впливі на деякі полікристалічні матеріали гарячого пресування. Таким способом одержують деякі види оксидної кераміки. При реакційному спіканні ущільнення матеріалу відбувається за рахунок утворення нової кристалічної речовини. Реакція йде між твердою речовиною одного компонента і пароподібною фазою іншого. На способі реакційного спікання засновані деякі технології отримання висококарбідної і нитридної кераміки.

4.2. Основні технологічні процеси

Властивості матеріалів і виробів, техніко-економічна ефективність їх виробництва визначаються значною мірою особливостями використаної технології, яка представляє сукупність різних процесів, спрямованих на отримання з вихідної сировини готової продукції.

Загальна схема технології виробництва будівельних матеріалів включає добування і транспортування сировини на підприємство, підготовку робочої суміші і її обробку, формування виробів, їх обробку для отримання необхідних якісних показників.

Залежно від виду матеріалів певні стадії технологічного процесу можуть виключатися (наприклад, добування сировини, якщо вона привізена, виготовлення робочої суміші – в разі отримання виробів з природного каменю, однокомпонентної сировини і т.п.).

Технологічні процеси можна класифікувати на:

- механічні – подрібнення, помел, просіювання, фракціонування, змішування, формування, ущільнення і т.п.;

- хімічні – антисептування, антипірування, екстрагування, гідрофобізація, окислення і т.п.;
- теплові – сушка, випалювання, випарювання, пропарювання, автоклавуювання і т.п.

Розрізняють також гідромеханічні (транспортування газо-подібних, рідких, порошкоподібних матеріалів, осадження зважених частинок і т.п.); масообмінні (розподіл сировинних матеріалів по їх густини, зниження вологості) та інші процеси. У багатьох випадках технологічні процеси є комплексними. Наприклад, теплові процеси часто супроводжуються масообмінними і хімічними реакціями.

Подрібнення і класифікація. Пиловловлювання. Найбільш поширений і енергоємний спосіб обробки сировини для виготовлення будівельних матеріалів – подрібнення. Наприклад, близько 70...75% від загального споживання електроенергії при виробництві 1 т цементу витрачається на подрібнення сировинних матеріалів та клінкеру (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Витрати електроенергії при виготовленні портландцементу

| Операція | Витрати електроенергії, кВт·год/т | Витрати електроенергії, % |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Добування сировини | 4 | 3,5 |
| Подрібнення сировини | 12 | 10,5 |
| Помел сировини | 18 | 15,5 |
| Подрібнення твердого палива | 14 | 12,0 |
| Випал клінкеру | 9 | 7,5 |
| Помел клінкеру | 38 | 34,0 |
| Сушка добавок | 6 | 5,0 |
| Витрати у допоміжних цехах | 8 | 7,0 |
| Інші витрати | 6 | 5,0 |
| Всього | 115 | 100 |

Подрібнювати тверді матеріали можна для прискорення їх хімічної взаємодії, отримання більш однорідних сумішей і полегшення їх подальшої обробки.

Під *ступенем подрібнення* C_n розуміють відношення середніх значень діаметрів зерен вихідного і кінцевого продуктів. Залежно від значення C_n розрізняють крупне ($C_n=2...6$), середнє ($C_n=6...10$), дрібне подрібнення ($C_n=10...50$) і помел (тонке подрібнення) ($C_n=50$ і більше). Залежно від фізико-механічних властивостей матеріалу, початкової крупності зерен і потрібного ступеня подрібнення застосовують методи роздавлювання, удару, стирання, розколювання і їх комбінації (рис. 4.5, 4.6).

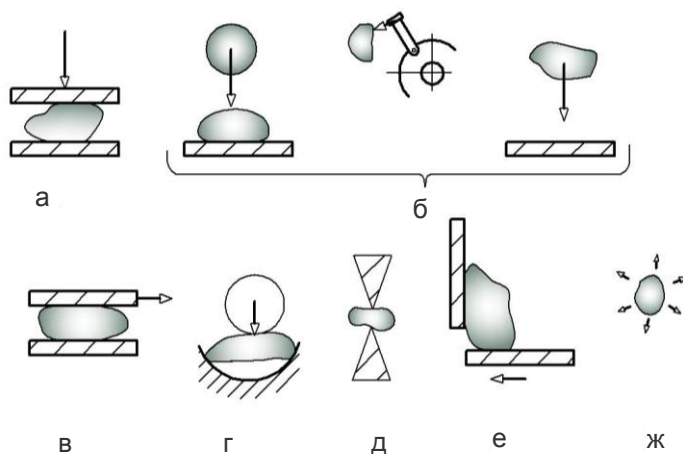


Рис. 4.5. Способи подрібнення матеріалів:
 а – роздавлюванням; б – ударом; в – стиранням; г – згином;
 д – розколюванням; е – різанням; ж – вибухом

Крихкі матеріали доцільно подрібнювати роздавлюванням, а в'язкі – роздавлюванням з стиранням. Крупне подрібнення м'яких і крихких матеріалів виконують розколюванням, а середнє і дрібне – ударом. При тонкому подрібненні – помелі найбільш часто використовують роздавлювання і стирання. Деревину і інші волокнисті матеріали подрібнюють ударом і різанням.

Основними видами машин для подрібнення є щоківі, конусні, молоткові, валкові дробарки і бігуни. Для помелу матері-

алів застосовують барабанні, молоткові, вібраційні, струменеві та інші види млинів.

Опір матеріалів дрібному подрібненню може оцінюватися коефіцієнтом розмелювання. Якщо прийняти розмелювання, наприклад, цементного клінкера за одиницю, то розмелювання інших матеріалів може бути охарактеризоване наступними коефіцієнтами: вапняк – 1,2...1,8; гранульований доменний шлак – 0,8...1,1; опока – 1,3...1,4; трас – 0,5...0,6; кварцовий пісок – 0,6...0,7.

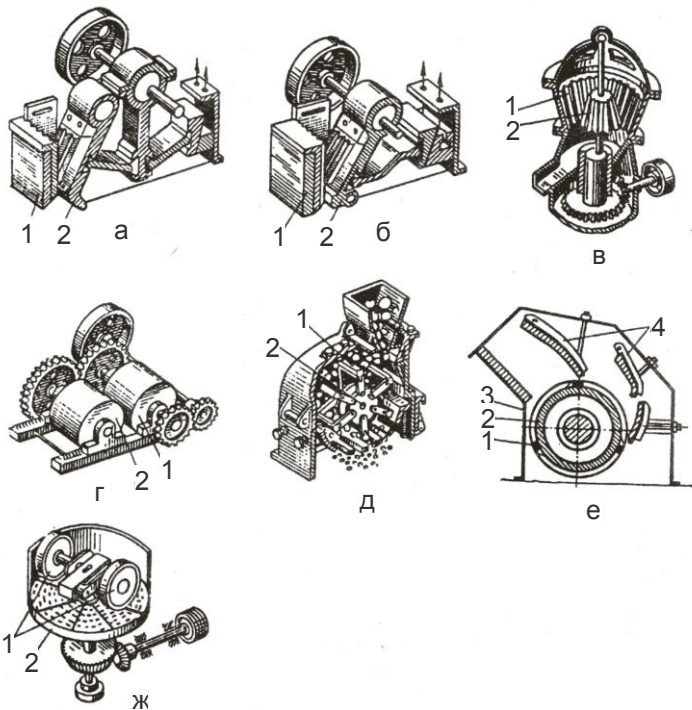


Рис. 4.6. Дробарки:

а – щоква з простим коливанням щоки; б – щоква зі складним коливанням щоки (1 – нерухома, 2 – рухома щоква); в – конусна (1 – нерухомий зовнішній конус, 2 – рухомий внутрішній конус); г – валкова (1,2 – валки, що обертаються назустріч один одному); д – молоткова; е – роторна (1 – молотки, 2 – ротор, 3 – корпус, 4 – плити); ж – бігуни (1 – катки, 2 – чаша)

Відповідно до *закону подрібнення*, встановленому Ріттінгером, робота подрібнення (A) пропорційна площі новоствореної поверхні ΔS :

$$A = \sigma \Delta S, \quad (4.8)$$

де σ – питома поверхнева енергія твердого тіла.

Робота подрібнення по П.О. Ребіндеру:

$$A = \sigma \Delta S + K \Delta V, \quad (4.9)$$

де K – коефіцієнт, що дорівнює питомій роботі деформації (на одиницю об'єму);

ΔV – частина об'єму матеріалу, що зазнає деформації.

Перший член рівняння (4.9) є енергією, яка витрачається на утворення нових поверхонь, а другий – енергією деформації. При високому ступені подрібнення другим членом в рівнянні (4.9) можна знехтувати.

В результаті аналізу деформацій, що виникають при подрібненні матеріалів, був сформульований *закон Кірпичова-Кіка*, за яким робота подрібнення пропорційна об'єму або масі шматка, що подрібнюється. Цей закон частіше застосовують для аналізу крупного і середнього подрібнення, а закон Ріттінгера доцільно використовувати для аналізу тонкого подрібнення, коли поверхня матеріалу зростає в сотні разів.

Процеси деформації і руйнування твердих тіл істотно змінюються під впливом фізико-хімічної взаємодії з зовнішнім середовищем. Якщо поверхнева енергія матеріалів під впливом ПАР зменшується, то їх подрібнення прискорюється. За експериментальними даними подрібнення в активних середовищах в 5...7 разів вище, ніж помел в звичайному повітряному середовищі при однакових затратах енергії. Ці дані узгоджуються з теоретичними уявленнями

П.О. Ребіндера, відповідно до яких адсорбція ПАР здатна значно зменшувати границю пружності, міцність і твердість матеріалів. Клиноподібні тріщини, що розвиваються під час деформації твердих тіл з адсорбційними шарами ПАР, не замикаються, що сприяє їх розвитку і врешті-решт руйнуванню матеріалів.

У багатьох технологічних процесах подрібнення використовуються в комплексі з *класифікацією* зернистих матеріалів, тобто розподілом або сортуванням їх по крупності. Залежно від способу здійснення класифікація може бути механічною (просіювання), повітряною (сепарація), гідравлічною і електромагнітною. При *механічній класифікації* сипучі матеріали поділяють за допомогою машин або обладнання (грохотів) з плоскими або барабанними колосниками, решітками або ситами. Найпростіші грохоти – рухливі, вони можуть бути також обертовими, вібраційними і т.д.

Ефективність грохочення оцінюють відношенням маси частинок нижнього класу M_n , тобто частинок, розмір яких менше розміру отворів на ситі, до фактичній кількості частинок цього класу у вихідному продукті M , %:

$$K_{\varphi} = \frac{M_n}{M} \times 100. \quad (4.10)$$

Цей показник, що називається *коефіцієнтом якості грохочення*, залежить від параметрів процесу, вологості, зернового складу матеріалу і інших факторів. Для барабанних грохотів він становить 50...80%, коливальних – 70...80%, вібраційних – 90...95%.

Під час подрібнення частинки матеріалу можна виділити з повітряного середовища під дією сили тяжіння з вертикального або горизонтального потоку або під впливом відцентрової сили з криволінійного потоку. В існуючих конструкціях повітряних сепараторів найбільш часто поділ відбувається при спільній дії цих сил. Метод *повітряної сепарації* широко використовується при роботі помельних агрегатів по замкнутому циклу, якщо потрібно відокремити від загального потоку матеріалу готовий продукт, а більш крупні частинки направити на домел (рис. 4.7).

Гідравлічна класифікація здійснюється у водному потоці. Швидкість потоку вибирають таку, щоб з класифікатора виносилися на злив частинки розміром менше певної крупності, а в класифікаторі осідали частинки більших розмірів (нижній продукт). Гідравлічну класифікацію широко застосовують при збагаченні сировинних сумішей, тобто відділенні домішок і фрак-

ціюванні. Відмивання домішок зазвичай здійснюється в спіральних класифікаторах і гідроциклонах, а фракціонування пісків – у вертикальних гідралічних класифікаторах. Всі ці способи і процеси ґрунтуються на законах гідродинаміки.

При подрібненні, просіюванні та інших видах переробки матеріалів має місце виділення пилу в атмосферу. Це призводить до погіршення санітарно-гігієнічного стану як заводських, так і прилеглих територій, роботи механізмів, а також служить причиною матеріальних витрат і зниження техніко-економічних показників виробництва.

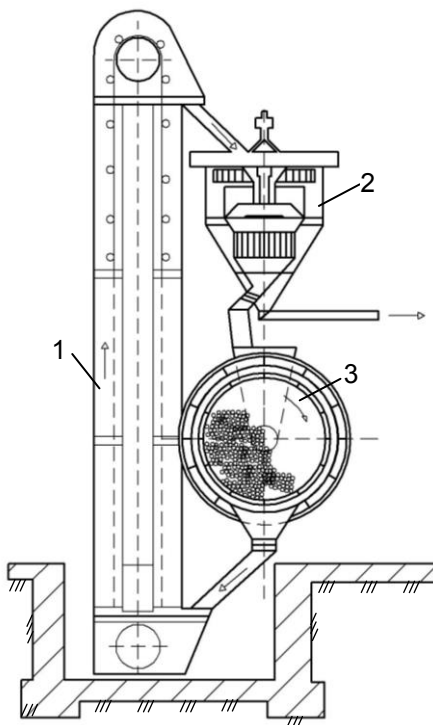


Рис. 4.7. Схема роботи помельного агрегату з відцентровим сепаратором в замкнутому циклі:
1– елеватор; 2 – відцентровий сепаратор; 3 – кульовий млин

Технічні методи очищення від пилу можна розділити на такі основні групи:

- *Механічна (суха) очистка газів*, при якій частинки осідають під дією механічних сил – тяжіння, відцентрових і інерційних. Для механічного очищення застосовують пилоосаджувальні камери, циклони (рис. 4.8), відцентрові пиловловлювачі ротаційної дії та інерційні пиловловлювачі.

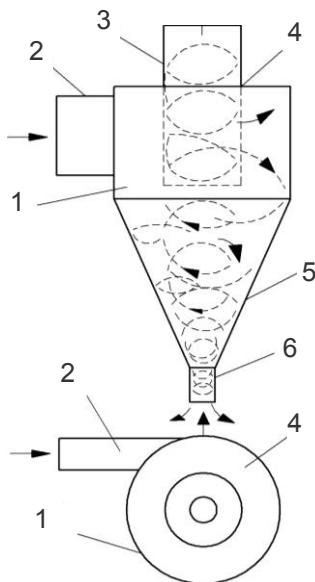


Рис. 4.8. Схема дії циклону:

1 – циліндрична частина; 2 – газохід; 3 – патрубок для виходу газу;
4 – кришка; 5 – конічна частина; 6 – патрубок для вивантаження

- *Електрична очистка газів*, при якій частинки осідають в електричному полі високої напруги. Електричне очищення здійснюють за допомогою пластинчастих і трубних електрофільтрів (рис. 4.9).

- Очистка при *фільтруванні газів* – здійснюється через ткани (рукавні) фільтри, насипні або набивні і керамічні фільтри, які затримують частинки, зважені в газовому потоці.

- *Мокра очистка газів* – зрошення газового потоку рідиною або промивання його при проходженні через шар рідини. До гідравлічних пиловловлювачів відносяться скрубери і гідроциклони.

- *Ультразвукова очистка* – осідання частинок з використанням для їх агрегації ультразвуку.

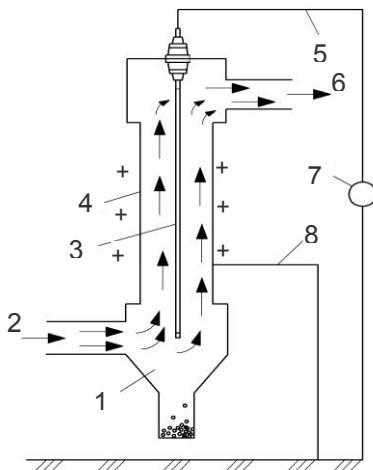


Рис. 4.9. Схема роботи електрофільтру:

- 1 – бункер; 2 – входження неочищеного газу; 3 – провід;
4 – циліндр; 5 – провід з негативним зарядом; 6 – вихід очищеного газу; 7 – джерело струму високої напруги;
8 – заземлення

Ефективність роботи пилоосаджувального пристрою оцінюється ККД або *ступенем очищення* (K_ϕ):

$$K_\phi = (M_2 / M_1) \times 100\% = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100\%, \quad (4.11)$$

де M_1 – кількість пилу, яка надходить в пиловловлювач;

M_2 – кількість вловленого пилу в пиловловлювачі;

C_1, C_2 – концентрація пилу до і після осідання, г/м^3 .

Ступінь очищення, що досягається пиловловлювачами, залежить від багатьох чинників, але головними з них є розмір частинок пилу, що надходять в камеру осідання, тип або конс-

трукція пиловловлювача. Ступінь очищення газів при застосуванні різноманітних видів пилоосаджувальних пристроїв в залежності від розміру частинок приведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Ступінь очищення газів різними пиловловлювачами

| Агрегат | Розмір частинок, які осідають, мкм | Ступінь очищення, % |
|--|--|---------------------------|
| Пилоосаджувальна камера | 5...2000 | 40...70 |
| Відцентровий пиловловлювач (циклон) | 3...100 | 45...85 |
| Електрофільтр | 0,005...10 | 85...90 |
| Гідравлічний пиловловлювач | 0,01...10 | 85...95 |

Дозування і змішування. Формування. З підготовлених компонентів складаються сировинні суміші або шихти. При отриманні суміші основними процесами є дозування і змішування. Найбільш точним є *дозування* за масою. Вода та інші рідини можуть дозуватися як по масі, так і за об'ємом з однаковою точністю. Значні похибки об'ємного дозування виникають під час роботи з сипучими матеріалами через великі коливання їх насипної густини і особливо вологості.

Апарати для дозування – дозатори – в установках для виготовлення будівельних матеріалів можуть бути безперервними і циклічними, з автоматичним і ручним управлінням.

Основна мета *змішування* – забезпечення рівномірного розподілу компонентів суміші і досягнення потрібної однорідності. З однорідністю сумішей тісно пов'язані їх властивості, а також якість матеріалів і виробів на їх основі. Поширені два основних способи змішування: механічний – за допомогою машин-змішувачів і пневматичний – за допомогою стиснутого повітря (барботажа). Змішування може здійснюватися як періодично, так і безперервно. Однорідність суміші залежить від кількості переміщень частинок і їх траєкторії. Так, найкраще бетонні суміші змішуються в центрі бетонозмішувача. Важливу роль відіграє траєкторія при наявності крупних зерен, оскільки при цьому суміш може розшаровуватися під дією сили тяжіння.

Для подолання інерції найвигіднішим вважається обертальний рух. Порошкові матеріали змішують за допомогою барабанних, шнекових, стрічкових, циркуляційних, відцентрових, вібро- і пневмозмішувачів. Барабанні змішувачі є найпростішими, однак змішування в них відбувається порівняно повільно. Апаратами інтенсивного змішування є одно- і двовальні шнекові змішувачі. До ефективних видів змішувачів належать циркуляційні, відцентрові і віброзмішувачі. В одних змішувачах матеріали змішуються інтенсивною циркуляцією їх в розпиленому (псевдорозрідженому) стані, в інших – за рахунок відцентрової сили, що розвивається при обертанні ротора, в третіх – за рахунок створення рухомого шару на поверхні, яка коливається з високою частотою.

При виготовленні розчинів і бетонних сумішей, емульсій, паст змішування відбувається в рідких середовищах за допомогою лопастних, пропелерних, турбінних та інших механічних змішувачів (рис. 4.10), сопел, насосів, а також при барботажі.

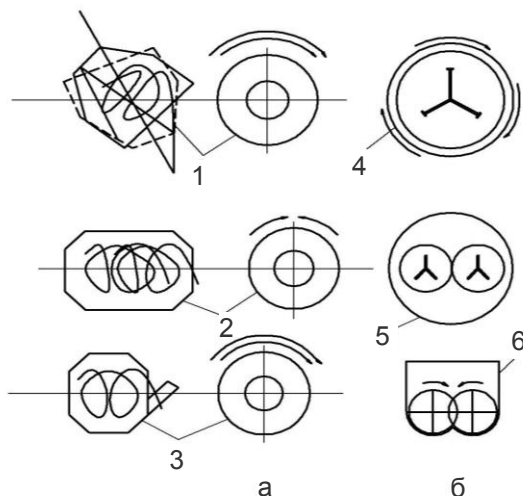


Рис. 4.10. Схеми бетонозмішувачів: а – гравітаційної дії; б – примусової дії: 1 – перекидний; 2 – неперекидний реверсивний; 3 – нереверсивний з вивантажувальним лотком; 4 – протиточної дії з обертовою чашею; 5 – з двома змішувальними пристроями; 6 – двовальний

Інтенсивність змішування залежить від реологічних характеристик матеріалів, початкового ступеня неоднорідності і кількісного співвідношення змішуваних компонентів.

З добре перемішаної однорідної суміші заданого складу формуються будівельні вироби, які мають певні геометричну форму і розміри, а також необхідні властивості. Найбільш характерним для технології будівельних матеріалів є застосування таких способів *формування* як пресування, пластичне формування, вібрація, лиття, екструзія (рис. 4.11). Застосовуються також інші способи формування: трамбування, центрифугування, прокат, торкретування і т.п.

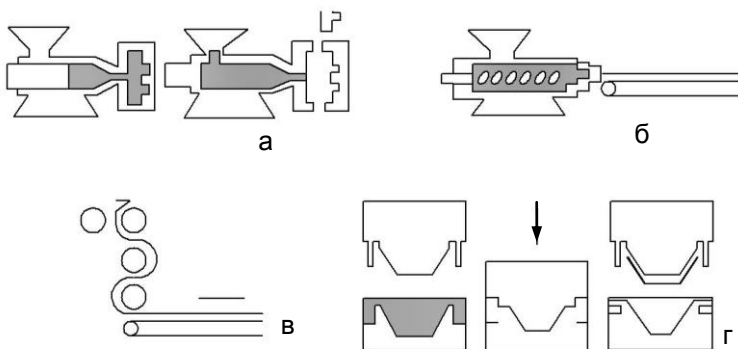


Рис. 4.11. Схема формування виробів з пластичних мас: а – лиття під тиском (інжекція); б – безперервне профільне видавлювання (екструзія); в – вальцювання; г – пресування

Формування *пресуванням* застосовують здебільшого при використанні малопластичних, сипучих сировинних сумішей. Під час пресування примусово переміщуються і взаємно зближуються тверді компоненти суміші, що призводить до найбільш компактного розміщення їх у певному об'ємі, витискання вільної води і повітря.

Пресування може бути одно- і двостороннім, безперервним (одноступінчастим) і переривчастим (багаступеневим). У процесі пресування розрізняють три стадії:

- порівняно легке зближення частинок під дією навантаження;
- стрибкоподібна зміна осідання маси внаслідок пружної деформації частинок;
- досягнення критичного тиску з припиненням ущільнення маси і досягненням максимальної контактної площі поверхні між частинками.

Оптимальний тиск пресування підбирають дослідним шляхом. При цьому враховують тиск, необхідний для доведення маси до заданої щільності і подолання тертя маси об стінки прес-форм, а також деякий надлишковий тиск через відмінності вологості, зернового складу і т.п.

При напівсухому пресуванні порошкових мас під тиском понад 10 МПа залежність між пористістю сирцю Π і тиском пресування P описується формулою А.С. Бережного:

$$\Pi = a - b \cdot \lg P, \quad (4.12)$$

де a і b – емпіричні константи.

Значення коефіцієнтів a і b залежать від складу і реологічних властивостей мас. Наприклад, для вогнетривких мас пропонується приймати $a=50$, $b=15$. Тиск, при якому об'єм маси дорівнює сумі об'ємів твердих і рідких частинок, називається критичним. Якщо тиск перевищує критичний, настає перепресування, розвивається пружна протидія, яка призводить до руйнування утворених контактів і виникнення тріщин.

Оптимальний тиск пресування найбільш часто становить 5...15 МПа, він залежить від вологості і зернового складу суміші. З підвищенням вологості зменшується внутрішнє тертя частинок, проте це заважає виходу повітря і отримання щільної структури. Зазвичай вологість маси порошоків для напівсухого пресування становить 6...12%. Кращі умови пресування забезпечуються при безперервній гранулометрії і максимальному розмірі зерен до 3 мм.

Формування пресуванням можна виконувати *штампуванням* з передачею пресуючого навантаження через штамп, який перекриває всю площу виробу і формує лицьову і тильну повер-

хні; *пресуванням за допомогою катків*, що переміщуються по укладеній в форму суміші; *вібропресуванням*, що об'єднує в собі статичний тиск і вібрацію.

Різновидом пресування є *трамбування*, суть якого полягає в багаторазовому прикладанні до частинок матеріалу, що ущільнюється, миттєвого пресуючого тиску.

Вироби з пластичних (наприклад, глинистих) мас виготовляються *пластичним формуванням* на стрічкових пресах (рис. 4.12).

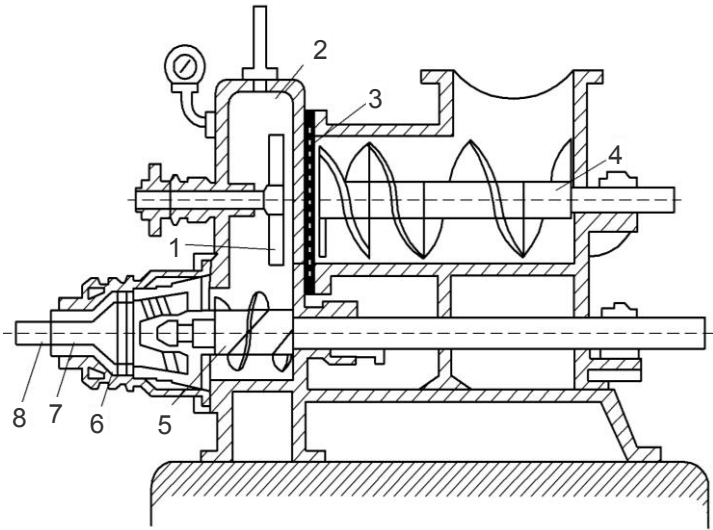


Рис. 4.12. Стрічковий вакуум-прес:

1 — ніж; 2 - камера; 3 — решітка; 4 — глином'ялка; 5 — шнековий вал; 6 — пресуюча головка; 7 — мундштук; 8 — глиняний брус

Пластичне формування дозволяє надати виробам складну форму при порівняно низькому тиску пресування. Неодмінною умовою пластичного формування виробів є використання досить в'язких мас, для яких сума сил внутрішнього зчеплення (когезія) більше сил зчеплення з робочою поверхнею формувального органу (адгезія), а коефіцієнт внутрішнього тертя більше

ніж зовнішнього. Сирцеві вироби, сформовані таким способом, мають більш низьку міцність, ніж пресовані, для них характерні такі дефекти структури, як свілеватість і S-подібні тріщини. Пластичне формування найбільш часто використовується для отримання керамічних і інших виробів. У стрічкових пресах за допомогою шнекового механізму маса транспортується, ущільнюється і продавлюється крізь мундштук, призначений для надання виробам точних розмірів, форми і додаткового ущільнення бруса.

Близьким до пластичного є формування *екструзією* (рис. 4.11) – отримання матеріалів і виробів з полімерних і деяких інших сировинних сумішей продавлюванням крізь мундштук. Так формують різноманітні пластмасові профілі, труби, листи, плівки і т.п. Для видавлювання пластичних мас застосовують переважно шнекові екструзійні машини.

Формування *литтям* полягає в заповненні відповідного обсягу сировинною сумішшю і її ущільненні під дією сил тяжіння. Цей спосіб застосовують для сировинних сумішей, які мають достатню текучість, що залежить від властивостей твердої фази, водотвердого відношення, наявності добавок електролітів і ПАР. Поряд з потрібною текучістю (рухливістю) суміші для лиття повинні мати достатню структурну міцність і в'язкість для протидії розшаруванню внаслідок седиментації (осідання) частинок твердої фази. Лиття застосовують для виготовлення гіпсових виробів, а також для отримання пористих бетонів, керамічних санітарно-будівельних виробів з шлікерів.

Метод *шлікерного виробництва* заснований на здатності глини давати стійкі водні суспензії, а також на поглинанні рідкої фази капілярами гіпсової форми з утворенням на її поверхні твердого шару. Швидкість набору стінки виробу залежить від швидкості поглинання формою рідкої фази шлікера, гранулометричного складу твердої фази і співвідношення твердої і рідкої фаз. При значному випередженні швидкості поглинання води формою на поверхні відливи отримуються надмірно ущільнений шар, що призводить до відшарування і появи тріщин. При відставанні швидкості поглинання води формою може відбуватися її розмивання і прилипання виробів.

Останнім часом сфера застосування способу формування виробів за допомогою лиття розширюється. Його застосовують, наприклад, для виготовлення бетонних і залізобетонних виробів з литих бетонних сумішей, розріджених суперпластифікаторами, які вводяться в бетонну суміш на стадії перемішування.

До найбільш поширених способів формування належать методи *вібрування*. Понад 90% всіх виробів з бетону та залізобетону виготовляється з використанням вібрації. Це пояснюється тим, що в процесі вібраційного впливу на бетонні суміші створюються умови для тискотропного розрідження і найбільш компактного розміщення частинок. Вібрування – це коливальний процес, який характеризується величинами амплітуди, частоти та інтенсивності коливань. Під час формування бетонних сумішей ефективними є синусоїдальні і періодичні несинусоїдальні (полічастотні) коливання. Можуть також об'єднуватися різні види вібрування.

Досить надійним показником вібраційної дії є *інтенсивність вібрації*, яка може бути визначена для синусоїдальних коливань за формулою, $\text{см}^2/\text{с}^3$:

$$I = A^2 f^3, \quad (4.13)$$

де A – амплітуда коливань;

f – частота.

Показник інтенсивності вібрування для більшості сумішей, які застосовуються для формування залізобетонних конструкцій, становить 80...300 $\text{см}^2/\text{с}^3$. На рис. 4.13 заштрихована площа відповідає найбільш поширеним на практиці амплітудам вібрацій.

Амплітуда коливань залежить від розмірів частинок заповнювача бетонної суміші. Для крупнозернистих важких бетонів вона дорівнює 0,3...0,7 мм, з підвищенням жорсткості сумішей її збільшують, при цьому доцільно збільшувати і частоту вібрації. Занадто великі амплітуди коливань без використання навантаження можуть викликати розрихлення бетонної суміші і погіршити властивості бетону.

Зі зменшенням крупності заповнювача відповідно зростає частота коливань. Наприклад, при крупності заповнювача 40 мм оптимальна частота становить 38 Гц; 20 мм – 50 Гц; 10 мм – 100 Гц.

Використання різночастотних режимів вібрації дає можливість покращити ущільнення різних фракцій заповнювача.

Для кожної бетонної суміші при прийнятих параметрах коливань оптимальною є тривалість вібрування, яку підбирають дослідним шляхом. Скоротити час вібрування можна за рахунок підвищення (до певної межі) інтенсивності вібрації і створення тиску на поверхні ущільнюваної суміші за допомогою привантаження.

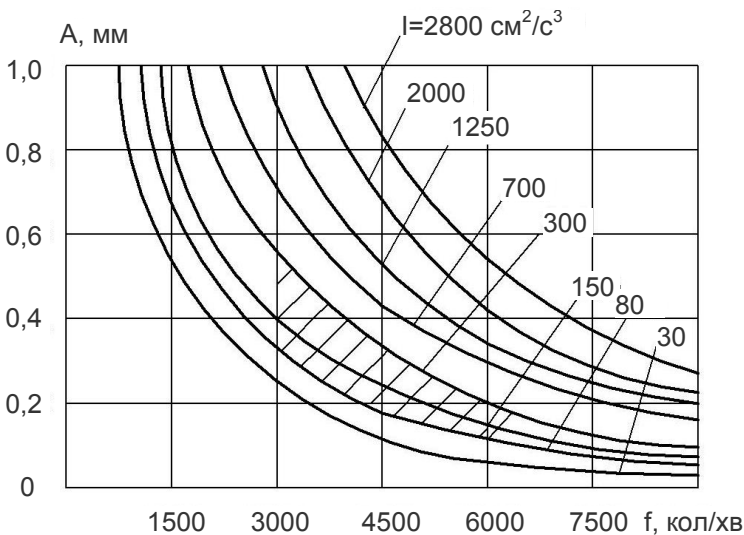


Рис. 4.13. Залежність між амплітудами і частотами коливань різної інтенсивності вібрації

Віброущільнюють суміші різними машинами, серед яких поширені глибинні і поверхневі вібратори, а також вібромайданчики (рис. 4.14). Вони мають інерційні віброзбудники дебалансного або самобалансного типу. На вібромайданчиках формується понад 80% всіх залізобетонних виробів. Більшість проми-

слових віброустановок має частоту вібрації 3000 кол/хв (амплітуда 0,25...0,70 мм). Для об'ємних виробів значної товщини доцільно застосовувати режим низької частоти (10...15 Гц) і великої амплітуди коливань (3...10 мм).

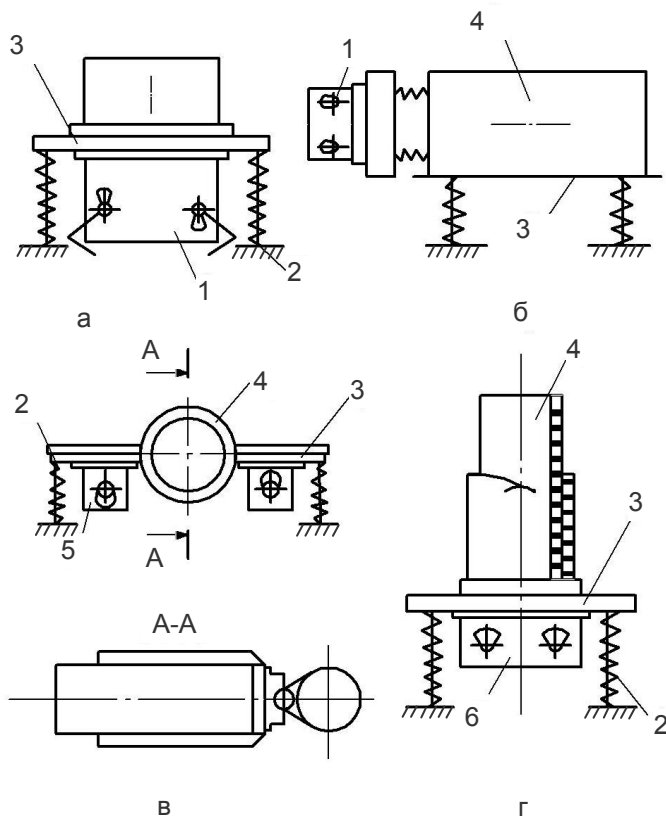


Рис. 4.14. Схеми вібромайданчиків:

а – з прямолінійними вертикальними коливаннями; б – з прямолінійними горизонтальними коливаннями; в – з кутовими коливаннями; г – з комбінованими коливаннями; 1 – вібратор спрямованих коливань; 2 – пружина; 3 – рама; 4 – форма з виробом; 5 – вібратор кутових коливань; 6 – вібратор комбінованих коливань

Вібраційні машини поділяють на три групи: безударні, ударно-вібраційні і резонансні. До *безударних* належить більшість застосовуваних вібраційних машин і пристроїв – вібромайданчики, вібратори, вібровставки, віброштити, віброштампи і т.п. В *ударно-вібраційних* машинах коливання робочого органу супроводжується ударами об інші елементи машини або середовище, яке обробляється. Прикладом такої машини є ударний вібромайданчик, платформа якого разом з формою безперервно піднімається і падає, вдаряючись об металеві балки. У резонансних вібраційних машинах частота примусових коливань близька до власної частоти коливальної системи.

Вібрування часто застосовують разом з іншими способами ущільнення (віброштампування, вібропресування, вібровacuування, вібропрокат).

Формування *центрифугуванням* застосовують при виготовленні конструкцій трубчастого перетину (труби, стояки, опори тощо). Суть процесу полягає в тому, що суміш, яка поміщається в формі, що обертається під дією відцентрових сил, відкидається до стінок форми, розподіляється на них рівномірним шаром і ущільнюється. Центрифуги відрізняються одна від одної конструкцією приводу форми (роликові, осьові, пасові та ін.).

Теплова обробка. Сформовані вироби зазвичай надходять на теплову обробку, в результаті якої вони набувають необхідні фізико-механічні властивості.

Основними різновидами теплової обробки є сушка, випал, плавлення, тепловологісна обробка.

Сушкою називають процес випаровування вологи з матеріалу з подальшим видаленням утвореної пари в навколишнє середовище. У виробництві будівельних матеріалів і виробів сушці піддають сировинні матеріали, напівфабрикати і готові вироби. Наприклад, в керамічній промисловості сушку проводять для отримання глинистих і інших компонентів, а також сформованих виробів з вологістю, необхідною для нормального протікання процесу випалу.

Сушка можлива тоді, коли тиск водяної пари на поверхні матеріалу, що висушується більше, ніж у навколишньому середовищі. Тиск водяної пари в матеріалі зростає зі збільшенням

вологості і температури сушіння і зменшується з посиленням зв'язку вологи з матеріалом.

За П.О. Ребіндером існують три форми зв'язку вологи з матеріалом: фізико-механічна, фізико-хімічна і хімічна. *Фізико-механічна вода* міститься в капілярах за рахунок капілярного тиску і поверхневого натягу. У мікрокапілярах водяна пара поглинається за рахунок ефекту капілярної конденсації, оскільки тиск над увігнутим меніском менше, ніж парціальний тиск навколишнього середовища. Вода в макропори поглинається при безпосередньому зіткненні з матеріалом і є вільною.

Фізико-хімічна вода в матеріалах може бути адсорбційною, осмотичною і структурною. Адсорбційна вода утворює зв'язки при надмірному енергетичному рівні поверхні твердої фази, що характерно для матеріалів з розвиненою поверхнею розділу фаз. При осмотичній формі зв'язку вологи вона утримується за рахунок осмотичного тиску, який виникає в основному в органічних матеріалах клітинного походження. Замкнута клітина є осмотичним осередком, і дифузія рідини обумовлена різницею осмотичного тиску розчиненої фракції всередині клітини і ззовні. Структурна волога міститься в закритих порах. Вона характерна, наприклад, для тонкодисперсних бентонітових глин.

Хімічно зв'язана вода з'єднується з матеріалом в точних стехіометричних співвідношеннях і утворює нові речовини. Прикладами таких утворень є мінерали: каолініт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтморилоніт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, гіпсовий камінь $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і т.п.

Вільна фізико-механічна вода може бути видалена механічним способом (тиском, вакуумуванням, фільтрацією, центрифугуванням).

За рахунок сушки вдається видалити фізико-механічну і фізико-хімічну вологу. Хімічно зв'язана вода видаляється лише високотемпературною обробкою або за рахунок дії хімічних реагентів.

Сушити матеріали можна в звичайних умовах, тобто на відкритому повітрі без додаткового нагрівання і при нагріванні в спеціальних сушарках. Тепло до матеріалу може підводитися: конвективно-омиваючим теплоносієм (гарячим повітрям або

димовими газами), за рахунок теплопровідності, випромінюванням – опроміненням матеріалу інфрачервоними променями, при дії струмів високої частоти. У деяких випадках можлива сублімаційна сушка випаровуванням вологи без переходу в рідкий стан при низьких температурах і глибокому вакуумі.

Процес сушіння твердих матеріалів можна характеризувати кривими, які мають загальний характер і умовно розділені на три ділянки:

- стадія підігрівання;
- період постійної швидкості сушіння (перший період);
- період падаючої швидкості сушки (другий період) (рис. 4.15).

Матеріали, різні за характером зв'язку вологи, характеризуються різною формою кривої швидкості сушіння. За О.В. Ликовим волокнисті матеріали (папір, тонкий картон) дають криві з прямолінійними ділянками, які відповідають періоду падаючої швидкості (рис. 4.15, 3а). Для тканин, тонких шкір характерні криві, повернуті опуклістю до осі ординат (рис. 4.15, 3б), для пористих керамічних матеріалів – опуклістю до осі абсцис (рис. 4.15, 3в). Більш складні за структурою вологі матеріали характеризуються в другому періоді і більш складними кривими сушки.

Температурні криві мають велике значення для технології сушки, оскільки часто якість висушеного матеріалу залежить від температури і тривалості її дії. Температура матеріалу в процесі сушіння значно нижча за температуру навколишнього повітря, тому в першому періоді може застосовуватися теплоносій з більш високою температурою і невисокою вологістю.

Сушка будівельних матеріалів і виробів проводиться здебільшого за рахунок конвективного теплообміну між теплоносієм і матеріалом. При цьому потік теплоти від теплоносія до матеріалу можна визначити за формулою:

$$Q = \alpha(t_T - t_{n.m.}), \quad (4.14)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі;

$t_m, t_{n.m.}$ – середня температура відповідно теплоносія і поверхні матеріалу.

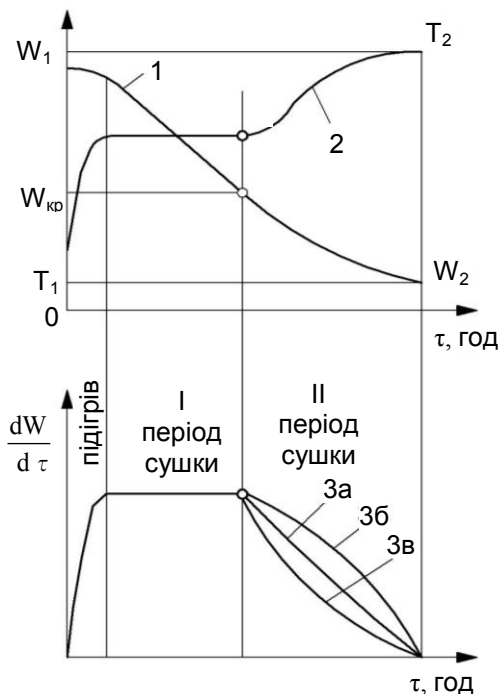


Рис. 4.15. Типові криві сушки: 1 – вологість; 2 – температура; 3 – швидкість сушки матеріалу; dW/dt – швидкість сушки

Коефіцієнт тепловіддачі залежить від аеродинамічних умов обтікання матеріалу теплоносієм, його властивостей, поверхні матеріалу, з якої випаровується волога, і ряду інших чинників. Умови тепловіддачі вивчають із застосуванням теорії подібності, використовуючи критеріальні залежності.

Сушильні установки по режиму роботи поділяють на сушарки періодичної і безперервної дії; за способом передачі теплоти на конвективні, контактні, радіаційні, з використанням струмів високої частоти і т.п.; за схемою руху теплоносія на протиточні, прямоточні, з рециркуляцією і т.п.; за конструкцією на розпилювальні для суспензій, з сушінням у зваженому і киплячому шарі, барабанні, шнекові, тунельні і конвеєрні.

Випалом в технології будівельних матеріалів називають високотемпературну обробку сировини і напівфабрикатів, внаслідок якої в них відбуваються незворотні фізико-хімічні та хімічні процеси, які змінюють фазовий склад, структуру і властивості матеріалів. Випал – основна технологічна операція отримання мінеральних в'язучих речовин і керамічних матеріалів. Залежно від виду матеріалів під час випалу переважають такі процеси як дегідратація (гіпс, глинисті мінерали), дисоціація (карбонати), синтез силікатів, алюмінатів, феритів (цементний клінкер).

Швидкість взаємодії компонентів сировинних сумішей при випалюванні змінюється залежно від будови кристалів, (стан решітки, тип домішок і дефектів, вид зв'язку і т.п.), ступеня подрібнення зерен і т.п. Високотемпературний випал матеріалів завершується спіканням і отриманням продуктів з каменеподібною структурою.

Для випалу матеріалів і виробів застосовують промислові печі (рис. 4.16), які класифікують за технологічним призначенням, режимом роботи, конструктивною схемою, способом теплообміну і джерелом виділення тепла (табл. 4.3).

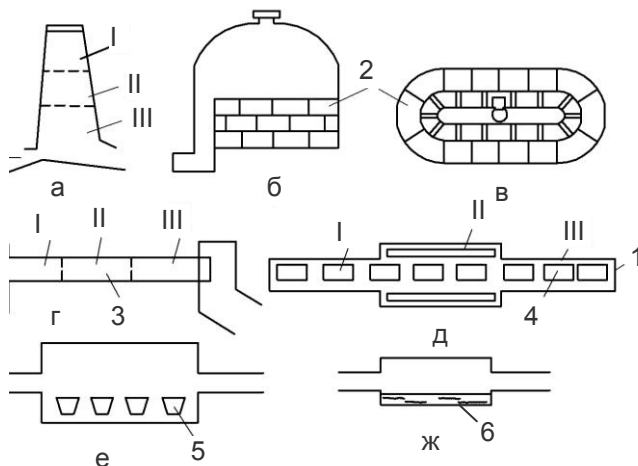


Рис. 4.16. Печі з різними видами робочої камери:
а – шахтна; б, в – камерні; г – обертова; д – тунельна;
е – тигельна; ж – ванна; I...III – відповідно зони підігріву, випалу, охолодження; 1 – розвантаження; 2 – матеріал; 3 – барабан;
4 – вагонетка; 5 – тигель; 6 – ванна

Таблиця 4.3

Класифікація промислових печей для випалу будівельних матеріалів

| Класифікаційна ознака | Вид печі |
|--------------------------|---|
| Технологічне призначення | Для випалу кускових і сипучих матеріалів. Для випалу сформованих виробів Спікання (замонолічення) сипучих матеріалів. Отримання силікатних розплавів |
| Режим роботи | Періодично (циклічно) діючі Безперервно діючі |
| Конструктивна схема | Шахтні, що обертаються, камерні, кільцеві, тунельні, ванні |
| Спосіб теплообміну | Прямого вогню, муфельні (радіаційні) |
| Джерело тепловиділення | Полуменеві. Електричні |

Поряд з фізико-хімічними перетвореннями у випалювальному матеріалі відбуваються складні процеси горіння та газифікації палива, руху продуктів горіння в робочому просторі печі, тепло- і масообмінні процеси, пов'язані з ендотермічними ефектами. Досягнення потрібних властивостей визначається оптимальністю температурного режиму і хімічного складу атмосфери печі (газового режиму). Температура випалу становить від 180°C наприклад для гіпсу, до 1450°C для портландцементного клінкеру. Хімічний склад атмосфери для печей визначається надлишком кисню в пічних газах: до 1% у відновлювальному середовищі; 1,5...2% – в нейтральному; понад 2% – в окислювальному.

Під час випалу сировинні суміші можуть частково плавитися. При отриманні ряду силікатних матеріалів і металів необхідно повне плавлення сумішей. Чисті кристалічні речовини мають строго визначену температуру плавлення, яка відповідає термодинамічній рівновазі, коли вільна енергія твердої і рідкої фаз однакова. Температура плавлення мінералів змінюється від 0°C (лід) до 3800°C (графіт). Сировинні суміші містять компоненти з різними температурами плавлення. Вони плавляться неодноразово, в першу чергу отримують розплави,

які відповідають евтектичним температурам реагуючих речовин. Найбільш легкоплавкі сполуки – плавні – знижують температуру плавлення тугоплавких компонентів суміші відповідно їхнім еквівалентним масам (*правило Ріхтерса*).

Кількість теплоти, що необхідна для плавлення 1 кг речовини, попередньо нагрітої до температури плавлення, називається *прихованою теплотою плавлення*. Для теплових розрахунків правильних пристроїв при виробництві силікатних матеріалів приховану теплоту плавлення приймають приблизно 335 кДж/кг розплаву.

У промислових умовах плавлення здійснюють у відновлювальному, окислювальному й нейтральному середовищах, а також у вакуумі.

Плавленням у відновлювальному середовищі отримують чавун, а також більшість феросплавів; в окислювальному – сталь в мартенівських і електродугових печах; в нейтральному – спеціальні сплави (наприклад, в середовищі аргону), скло. Плавленням в вакуумі отримують особливо чисті матеріали.

Розплави отримують у *плавильних печах*. Для виробництва металів і сплавів застосовують доменні, мартенівські, електричні печі; для мінеральної вати – вагранки, ванні і електродугові печі; для фритованої глазурі – обертові печі періодичної дії і ванні печі; для скла – горшкові і ванні печі.

Теплову обробку, при якій в нагрітому матеріалі зберігається волога, називають *тепловологісною*. Така обробка – основний метод прискорення твердіння бетонних і залізобетонних виробів, силікатних та інших виробів на основі мінеральних в'язучих гідратаційного твердіння. Як теплоносії при тепловологісній обробці застосовують пару, електроенергію, продукти згоряння природного газу, гаряче повітря, органічні та неорганічні масла.

Найбільш поширеним теплоносієм є пара. Об'єднання в ній теплоти і вологи, потрібних для твердіння гідралічних в'язучих, зробило *пропарювання* поширеним способом тепловологісної обробки бетонних і залізобетонних виробів.

Теплоносії, що контактує з поверхнею матеріалу, обмінюється з ним теплотою і масою. Цей процес називається зов-

нішим *тепло- і масообміном*. Тепло- і масообмін між поверхнями і внутрішніми шарами матеріалу називають внутрішнім.

Режим пропарювання характеризується трьома періодами: підвищенням температури, ізотермічною витримкою і охолодженням виробів.

Підвищення температури в матеріалі викликає температурні і вологісні градієнти. Температурні напруги від розширення компонентів суміші і зовнішніх шарів виробів разом з вологісними напруженнями від набрякання призводять до розвитку в структурі матеріалу напруженого стану. Особливо негативно позначається розширення бульбашок повітря, які містяться в сировинній суміші. Щоб усунути деструктивні явища, вироби перед пропарюванням повинні мати необхідну критичну міцність (0,6...0,8МПа), при якій вони можуть витримати напруження, що виникають.

Другий період пропарювання – ізотермічний, характеризується інтенсивним набором матеріалу міцності. Охолодження виробів характеризується втратою вологи внаслідок підвищення температури і збільшення тиску парів в матеріалі по відношенню до зовнішнього середовища. Якщо вироби охолоджуються надмірно швидко, то в них можуть з'явитися тріщини внаслідок розвитку напружень розтягування, що перевищують міцність матеріалу.

Для пропарювання матеріалу застосовують теплові установки періодичної дії (ямні пропарювальні камери – рис. 4.17, касети, ковпаки, термоформи) і безперервної дії (вертикальні, тунельні і щілинні камери (рис. 4.18). При пропарюванні тепловологісна обробка матеріалів відбувається в умовах насиченої або близькою до неї пароповітряної суміші при температурі до 100 °С і відносній вологості, що дорівнює приблизно 100%.

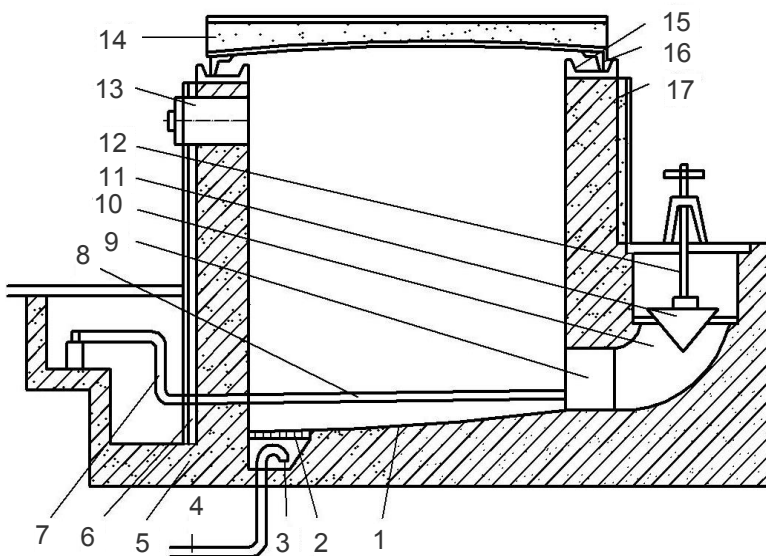


Рис. 4.17. Пропарювальна камера ямного типу:

- 1 – підлога камери; 2 – трап для відведення конденсату;
3 – конденсатовідвідні пристрої; 4 – система відведення кон-
денсату; 5 – стіни камери; 6 – отвір для введення пари;
7 – трубопровід; 8 – перфорована труба; 9 – отвір для венти-
ляції камери при охолодженні; 10 – канал для відбору паропо-
вітряної суміші; 11 – герметизуючий конус; 12 – черв'ячний
гвинт; 13 – затвор для надходження повітря; 14 – кришка;
15 – швелер; 16 – кутник; 17 – теплоізоляція

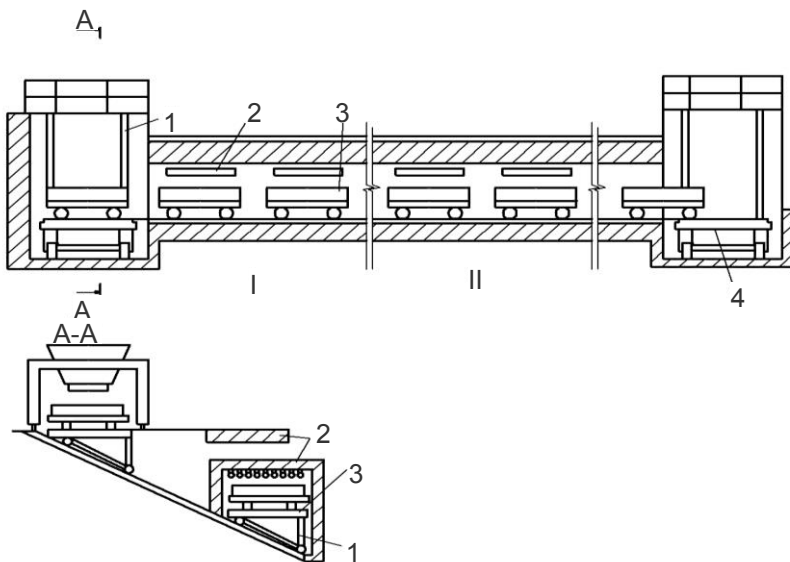


Рис. 4.18. Щілинна камера для теплової обробки залізобетонних виробів: I – зона нагрівання; II – зона ізотермічної витримки: 1 – знижувач; 2 – нагрівачі; 3 – візок з виробом; 4 – підйомник

Для виробів (наприклад, з легких бетонів) з підвищеним початковим водовмістом ефективні способи тепловологісної обробки, які дають можливість видалити частину води з бетонів. З цією метою застосовують теплові установки для *повітряно-сухого прогрівання*, джерелом енергії в яких є електрика, пар або газ.

Прискорити твердіння бетонів електропрогріванням можна трьома способами: електропрогріванням виробів в формах; попереднім електропрогріванням бетонної суміші (гаряче формування) з подальшою термосною витримкою; обігрівом виробів електронагрівальними елементами. При *електронагріванні* твердіння бетонів прискорюється завдяки теплоті, яка виділяється під час проходження електричного струму. Саме на цьому ґрунтується електророзігрів матеріалу при "*гарячому формуванні*" виробів. Ці способи теплової обробки не вимагають спеціальних камер. Під час *електропрогрівання* теплота,

необхідна для прискорення твердіння бетону, надходить від вмонтованих в камері електричних нагрівачів – електроламп, спіралей, трубних нагрівачів і т.п., які є джерелами інфрачервоних променів. При цьому вироби піддаються конвективному нагріванню в сухій повітряній суміші. Електронагрівачі можна замінити газовими інфрачервоними випромінювачами, які працюють на природному або зрідженому газі. Теплова обробка продуктами згоряння природного газу проводиться в камерах, куди надходить газоповітряна суміш заданої температури.

Для нагрівання матеріалів практично без градієнтів температур і вологості призначені струми високої частоти (СВЧ). На відміну від інших цей спосіб теплової обробки дає можливість передавати всередину матеріалу значну кількість теплоти і забезпечити рівномірне нагрівання матеріалів по всьому об'єму. Для нагрівання СВЧ матеріал поміщають в обкладки конденсатора, до якого підводять СВЧ від генератора.

Розглянуті вище способи тепловологісної обробки здійснюють при атмосферному тиску. При значному надмірному тиску водяної пари (0,9...1,3 МПа) тепловологісну обробку проводять в автоклавах (рис. 4.19).

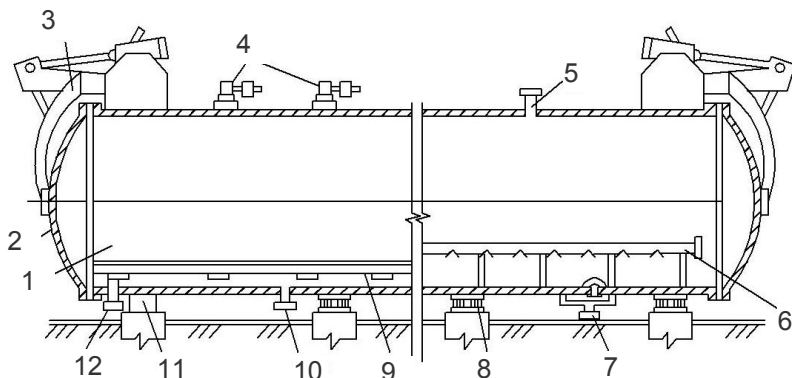


Рис. 4.19. Схема автоклавної установки:

- 1 – корпус; 2 – кришка; 3 – механізм для закриття і відкриття кришки;
- 4 – запобіжний клапан; 5 – патрубок для перепуску пари; 6 – перфорована труба; 7 – патрубок для виведення конденсату; 8 – рухливі опори; 9 – рейковий шлях; 10 – вакуум-система; 11 – нерухома опора; 12 – патрубок для введення пара

За допомогою автоклавної обробки отримують вироби на основі вапняно-кремнеземистого та інших в'язучих, які в звичайних умовах тверднуть дуже повільно. Для отримання матеріалів автоклавного твердіння можна широко використовувати різноманітні відходи промисловості (шлаки, шлами, золи і т.п.).

Прискорене виготовлення виробів на різних в'язучих передбачає інтенсифікацію їх твердіння при одночасному отриманні матеріалів потрібної структури. Інтенсифікація процесів твердіння вимагає врахування всіх технологічних етапів виготовлення матеріалу. Не можна, наприклад, розглядати прискорення твердіння бетону поза комплексом всіх впливів на бетонну суміш і відформований бетон.

Остаточний результат різних технологічних впливів на матеріал залежить від моменту їх застосування, інтенсивності та тривалості. Зокрема, стосовно бетонів він визначається відповідністю моменту прикладення впливів і кінетики структуроутворення бетонної суміші, яка характеризується кривими зростання пластичної міцності, тепловиділення, швидкості гідратації і т.п. (*принцип відповідності* за О.П. Мchedlovim-Петросяном). Показниками моменту прикладення і припинення дії на бетонну суміш є точки перелому кривих, які характеризують якісну зміну характеру процесів, що відбуваються. Прикладання механічної дії (повторне вібрування, активізаційна обробка і т.п.) протягом оптимального часу дає можливість досягти, наприклад, підвищення міцності бетону в 1,5...2 рази, суттєво поліпшити ряд властивостей.

5. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Властивості матеріалів характеризують особливості їх фізичного стану і відношення до різних фізичних, хімічних і технологічних факторів. Їх можна розглядати як “відгуки” структури і складу матеріалу на вплив факторів навколишнього середовища.

5.1. Механічні властивості

Найважливішими для будівельних матеріалів є механічні властивості, що характеризують їх відношення до зовнішніх силових дій (табл. 5.1). Механічні властивості нерозривно пов’язані зі структурою матеріалів, силами зчеплення між частинками, особливостями їх теплового руху.

Таблиця 5.1

Механічні властивості деяких матеріалів

| Матеріал | Границя міцності, МПа | | Твердість, МПа | Стисливість, г/см ² | Ударна в’язкість, кДж/м ³ | Модуль пружності, 10 ³ МПа |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | стиск | розтяг | | | | |
| Граніт, сієніт, діорит | 100...250 | 5...6,5 | — | 0,05...0,1 | — | 30...60 |
| Вапняк | 3,5...200 | 6,7...7,5 | — | 2...5 | — | 10...60 |
| Бетон важкий | 5...80 | 1,1...3,5 | 220...800 | 0,6...1,5 | 2...4,5 | 19...40 |
| Чавун | 800...1000 | — | 2000 | — | 10...20 | 80...160 |
| Цегла клінкерна | 40...100 | — | — | 0,2...0,4 | — | — |
| Сосна(вздовж волокон, вологість 12%) | 36...48 | 70...130 | 21...26 | — | 42 | 12 |
| Скло віконне | 600...700 | 30...35 | 4000...6000 | — | 2 | 48...83 |
| Шлакоситали | 500...650 | — | 100...400 | 0,015 | 4,5...6 | — |
| Склотекстоліт | — | 110...300 | 200...220 | — | 50...116 | 11...21 |

Деформативні властивості. Силкові дії на матеріал викликають зміни відстані між частинками, що його складають, або їх зсув. Здатність матеріалів відновлювати форму і об'єм (тверді матеріали) або тільки об'єм (рідкі та газоподібні матеріали) після припинення дії зовнішніх сил називають *пружністю*. Для кристалічних матеріалів пружність спричиняється силами тяжіння між частинками, що утворюють просторову решітку. Розсунуті під впливом механічних зусиль елементи решітки після розвантаження намагаються повернутися у початкове положення (рис. 5.1).

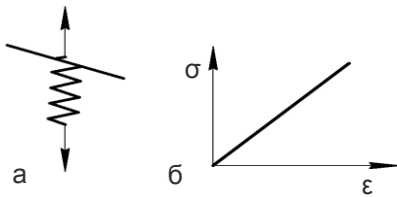


Рис. 5.1. Модель ідеального твердого тіла, що підпорядкована закону Гука: а – модель пружного тіла; б – графік; σ – напруження; ϵ – відносна деформація

Властивість ряду матеріалів набувати значні пружні деформації під дією порівняно невеликих навантажень і відновлювати розміри і форму після їх зняття називається *еластичністю*. Вискоеластичні матеріали (гума, поролон та ін.) після зняття напруження практично миттєво відновлюють форму і розміри. Еластичні деформації мають зазвичай виражений анізотропний характер.

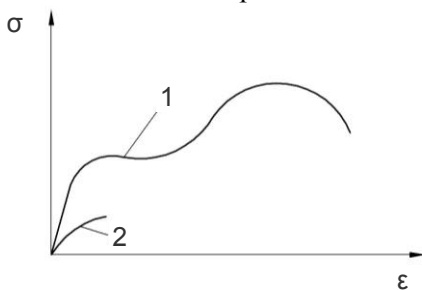


Рис. 5.2. Вплив напружень на відносні деформації матеріалів: 1 – сталь; 2 – бетон

Напруження, що розвиваються в матеріалах при їх навантаженні, досягають певного критичного значення, після чого починають проявлятися незворотні (пластичні) деформації (рис. 5.2). Строго визначити межу між пружним та пластичним станом важко, тому зазвичай визначають умовну границю пружності – напруження,

при якому в матеріалі спостерігається залишкова деформація 0,01%. Слід зазначити, що крихкі матеріали руйнуються, не досягаючи умовної границі пружності.

Відносні деформації матеріалів у пружній області пропорційні діючим напруженням (закон Гука):

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (5.1)$$

де σ – нормальне напруження;

E – модуль пружності при розтягу;

ε – відносна деформація.

Модуль пружності матеріалів визначається міцністю міжatomних зв'язків та пов'язаний з такими властивостями як міцність, твердість, температура плавлення та ін.

Експериментальні методи визначення модуля пружності поділяють на статичні та динамічні. При статичних методах зразок матеріалу піддають дії постійного або змінного навантаження та визначають деформації, які виникають. Співвідношення значень деформацій у поперечному та поздовжньому напрямках у пружно розтягнутому матеріалі називають *коефіцієнтом Пуассона*.

При застосуванні динамічних методів на зразок впливають імпульсами високочастотних коливань. *Динамічний модуль пружності* E_d визначають за швидкістю поширення пружної хвилі $V_{n.x}$, що виникає у матеріалі, використовуючи формулу:

$$V_{n.x} = (E_d / \rho)^{1/2}, \quad (5.2)$$

де ρ – густина матеріалу.

Застосовують також резонансний метод, заснований на визначенні власної частоти коливань зразка. Якщо зразки виготовлені у вигляді тонких стрижнів, то динамічний модуль пружності матеріалу дорівнює:

$$E_d = 4l\rho f_{повз}^2, \quad (5.3)$$

де l – довжина стрижня;

$f_{повз}$ – резонансна частота повздовжніх коливань у матеріалі.

Матеріали, що знаходяться під дією зовнішніх сил, здатні до зменшення внутрішніх напружень без зміни лінійних розмірів. Це явище пояснюється *релаксацією* – поступовим розсіюванням пружної енергії деформованого під навантаженням матеріалу (рис. 5.3) та переходом її у теплоту.

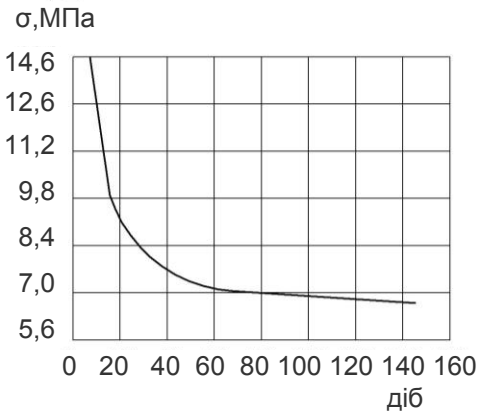


Рис. 5.3. Релаксація напружень у бетоні при постійній деформації $360 \cdot 10^{-6}$

Релаксацією пояснюються принципові відмінності механічних властивостей та поведінки під навантаженням твердих та рідких тіл. Для твердих тіл період релаксації, протягом якого пружне навантаження падає до певного значення, дуже великий, а для рідин – навпаки. *Період релаксації* виражають відношенням в'язкості тіла до модуля пружності. Під

в'язкістю рідких тіл розуміють опір їх витіканню, а твердих – здатність поглинати механічну енергію при їх деформуванні.

Період релаксації визначає тривалість релаксацийних процесів, в результаті яких досягнуте значення напруження зменшується без зміни показника деформації в $\epsilon=2,718$ разів.

Крім періоду релаксації, в розрахунках використовують *коефіцієнт релаксації*, що показує рівень падіння напруження за певний період:

$$\varphi = \sigma_{\tau} / \sigma_0, \quad (5.4)$$

де σ_{τ} – напруження в момент часу τ при постійній деформації;
 σ_0 – початкове напруження.

Якщо тривалість дії деформуючої сили на рідину значно менша періоду релаксації, то рідина поводить себе як пружне тверде тіло. Можна було б, наприклад, сміливо ходити по воді, якби

тривалість кожного кроку не перевищувала 10^{-13} с, що відповідає періоду релаксації для води.

Для в'язких рідин (наприклад, асфальтів) період релаксації зростає при зниженні температури. Тому взимку асфальт поводить ся як досить тверде тіло, а влітку, коли його в'язкість істотно знижується, вже під дією сили тяжіння протягом короткого часу на ньому залишаються сліди, зумовлені виникненням залишкових деформацій. Як в'язка рідина може вести себе віконне скло. При значному підвищенні температури в'язкість скла зменшується настільки, що вона стає співмірною з в'язкістю рідин. У той же час при звичайних температурах скло поводить ся при навантаженнях як пружне тіло.

Внаслідок відмінностей кристалічної будови різні матеріали мають і різні періоди релаксації. При релаксації зміна структури призводить до перетворення пружних деформацій у пластичні зі збереженням їх сумарних значень.

Пластичність – властивість матеріалів зворотна пружності. Вона характеризує їх здатність під впливом навантаження змінювати без руйнування форму та розміри і зберігати їх після зняття навантаження.

Пластичність – найважливіша властивість, що визначає технологічність процесу формування матеріалів. Характерними прикладами пластичних матеріалів є висококонцентровані суспензії вапна, цементу, гіпсу і ряду інших високодисперсних речовин у воді. Пластичність суспензій багатьох мінеральних речовин тісно пов'язана з властивостями, які проявляють тонкі плівки води на поверхні частинок дисперсної фази.

Пластичні деформації кристалічних матеріалів під впливом механічних зусиль зумовлені переміщенням дислокацій – лінійних дефектів кристалів. Форма кристалів при цьому змінюється, подовжуючись у певному напрямку.

З підвищенням температури пластичність матеріалів зростає. Росте вона також зі зменшенням швидкості деформування, з переходом від ковалентних до металічних зв'язків.

Матеріали, як правило, рідко проявляють яскраво виражені пружні, в'язкі або пластичні властивості від моменту навантаження до їх руйнування.

Для багатьох матеріалів під навантаженням має місце складне поєднання пружних і в'язко-пластичних властивостей.

Зі збільшенням навантаження для пластичних матеріалів настає стадія, коли пластичні деформації продовжують розвиватися, незважаючи на практично постійне напруження. Найменше напруження, при якому матеріал деформується без подальшого помітного зростання навантаження називається *границею текучості*. Текучість – важлива особливість структурованих дисперсних систем (цементного тіста, бетонної суміші, бітумів та ін.).

Для твердих матеріалів важливою механічною властивістю є *повзучість* – збільшення з часом деформацій під дією постійного навантаження (рис. 5.4). Деформації повзучості матеріалів у багатьох випадках небажані, оскільки вони можуть викликати, наприклад, підвищені прогини конструкцій, які враховуються при їх проектуванні.

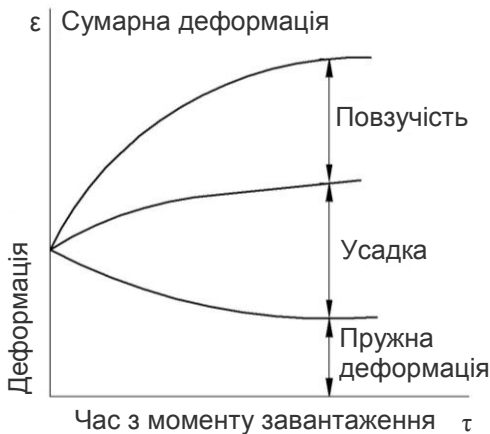


Рис. 5.4. Види деформацій бетону ϵ , що залежать від часу τ , під дією постійного навантаження

Відмінність між повзучістю та релаксацією напружень полягає в тому, що при повзучості змінюються деформації, а напруження або навантаження постійні, тоді як при релаксації зменшуються напруження, а сумарна деформація залишається постійною. При цьому вирішальне значення має тривалість навантаження мате-

ріалу. Повзучість може протікати одночасно з релаксацією. Вона характеризується *границею повзучості* – показником максимальних довготривалих напружень, при яких її швидкість на-

ближається до нуля (у практичних вимірах не перевищує деяких допустимих значень).

Деформації повзучості супроводжуються змінами структури матеріалів – подрібнюються зерна, що їх складають, перерозподіляються домішки, відбувається утворення та зростання нових зерен, виділення нових фаз. У результаті в матеріалах накопичуються дефекти у вигляді пор та тріщин. Швидкість повзучості різко зменшується зі зниженням температури та напруження. Для більшості матеріалів (за винятком бетонів, ґрунтів, деяких металів) за звичайної температури практично повзучість не характерна.

Механізм повзучості складний. Для великої кількості матеріалів він пов'язаний з переміщенням дислокацій, дифузійними переміщеннями атомів і в'язкою текучістю.

Усадка – зміна лінійних розмірів і об'єму матеріалів, зумовлена зміною, головним чином, їх вологовмісту, а також пористості. Типова крива сушки матеріалів має два періоди – постійної швидкості, яка відповідає видаленню вологи з макропор і макрокапілярів, і падаючої швидкості, що відповідає видаленню вологи з перехідних мікрокапілярів. Деякі матеріали, такі як глина, дають усадку в період постійної швидкості сушіння, усадка припиняється при досягненні деякого критичного рівня вологості. Інші матеріали (деревина, цементний камінь та ін.) дають усадку тільки в період падаючої швидкості сушки, тобто після досягнення рівня критичної вологості.

При порівняно невеликому градієнті вологовмісту всередині речовини зміна її лінійних розмірів (l) за зміни вологовмісту ω описують лінійною залежністю:

$$l = l_0(1 + \beta_t \omega), \quad (5.5)$$

де l_0 – розмір абсолютно сухого зразка;

β_t – коефіцієнт, що характеризує інтенсивність усадки за даної температури t .

При нерівномірному розподілі вологовмісту та температури в матеріалі розвивається об'ємно-напружений стан, що викликає утворення та розвиток тріщин аж до повного руйнування.

Усадка часто супроводжується викривленням речовини, коли разом з деформаціями об'єму відбуваються також деформації форми. Викривленню піддаються більш сухі поверхні, тому щоб зменшити її, необхідно забезпечити відповідну швидкість видалення вологи з усіх поверхонь матеріалу.

Для зменшення усадки та запобігання утворенню тріщин підбирають необхідний склад матеріалів (наприклад, додають до глини пісок або інші опіснювальні добавки), застосовують вологий режим твердіння, а також спеціальні покриття, що уповільнюють швидке висихання.

Усадка ряду матеріалів відбувається не тільки у процесі їх сушіння. Для керамічних матеріалів вона відбувається і в процесі випалу, для металів та сплавів – при кристалізації та охолодженні.

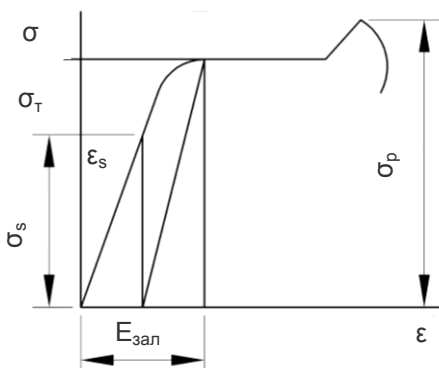


Рис. 5.5. Діаграма σ – ϵ при розтягу (σ_s – границя пружності, МПа; σ_p – границя міцності, МПа; σ_t – границя текучості, МПа; ϵ_s – відносна пружна деформація; $\epsilon_{зал}$ – залишкова деформація)

Важливі показники деформативних властивостей матеріалів (границя пружності і текучості, модуль пружності, відносне видовження та звуження після розриву, питома робота деформації до руйнування та ін.) визначаються при випробуванні на розтяг (в окремих випадках на стиск і згин) побудовою діаграм напруження-деформації (рис. 5.5).

Навантажують зразки на випробувальних машинах з механічним або гідравлічним приводом.

Для вимірювання навантажень використовують динамометри, а для вимірювання деформацій – тензометричні датчики, робота яких заснована на принципі перетворення механічних сигналів в електричні.

Реологічні властивості. *Реологія* – наука, що вивчає явища деформації та текучості речовин. Одним з основних завдань реології є пошук зв'язків між напруженнями і деформаціями, що виникають у структурованих системах в певний момент часу. Для таких систем характерним є прояв пружно-пластичних властивостей, пов'язаних з формуванням структури і можливістю фазових переходів з рідкого стану в твердий. Прикладами структурованих систем є цементне тісто, бітумні мастики, розчини полімерів та ін. Частинки дисперсної фази у таких системах знаходяться під впливом міжмолекулярних сил, утворюючи просторову сітку.

За П.О. Ребіндером і М.В. Михайловим виділяють справжні (*ньютонівські*) і структуровані (*неньютонівські*) рідини. Тверді системи представлені як пружно-крихкими, так і пружно-пластичними тілами.

При перемішуванні будь-якої рідини необхідно затратити певну кількість енергії для подолання сил внутрішнього тертя або в'язкості. Закони внутрішнього тертя вперше сформулював І.Ньютон для однорідних гомогенних рідин. Значення в'язкості η для ньютонівських рідин, не залежать від напруження зсуву τ і градієнта швидкості dV/dX потоку:

$$\tau = \eta dV / dX \quad (5.6)$$

Для структурованих дисперсних систем в'язкість може змінюватися в широкому інтервалі залежно від напруження зсуву і градієнта швидкості.

На відміну від ньютонівських структуровані рідини характеризуються не динамічною, а *ефективною* або *структурною в'язкістю*. Текучість структурованих рідин настає в момент, коли напруження зсуву τ перевищує напруження τ_0 , яке називається *границею текучості*:

$$\tau - \tau_0 = \eta dV / dX \quad (5.7)$$

Якщо напруження менше границі текучості, то структурована рідина поводить себе як пружне тверде тіло. Для неньютонів-

ських рідин характерне поступове зменшення в'язкості зі збільшенням напруження зсуву.

Для твердих тіл при напруженнях нижчих границі текучості проявляється повзучість. Підвищення напруження зсуву до показника границі текучості призводить до стрибкоподібної зміни в'язкості, що вказує на лавиноподібне руйнування структури. При повному руйнуванні структури в'язкість стає мінімальною і знову не залежить від напруження зсуву. Так, для 10%-ї водної суспензії бентонітової глини найбільша в'язкість практично незруйнованої структури становить $\eta_0 = 10^6 \text{ Нс/м}^2$, а найменша в'язкість гранично зруйнованої структури $\eta_m = 0,01 \text{ Нс/м}^2$.

Твердий стан тіла і наявність у ньому просторової решітки виражені тим сильніше, чим більша різниця між η_0 та η_m і чим вища границя текучості, яка характеризує міцність структури. Для пластичних матеріалів границя текучості яскраво виражена і її перевищення викликає різке зменшення значення ефективної в'язкості. Такі матеріали, як глиняне тісто при напруженнях, нижчих границі текучості, здатні зберігати будь-яку форму і як завгодно довго. За рахунок зменшення різниці значень в'язкості практично незруйнованої і гранично зруйнованої структури ($\eta_0 - \eta_m$) і зниження границі текучості можна здійснювати безперервний перехід твердих тіл у рідкі. Прикладом такого переходу від пружно-крихких тіл до пластичних, а потім до структурованих і справжніх рідин при підвищенні температури може бути бітум.

Зміну ефективної в'язкості матеріалів, що характеризується ступенем руйнування структури залежно від інтенсивності механічних впливів, в усьому можливому діапазоні можна простежити за допомогою реологічної кривої. Наприклад, для пластичних матеріалів, які зі збільшенням зсуву різко змінюють ефективну в'язкість (рис. 5.6) повна реологічна крива може описуватися рівнянням Шведова-Бінгама:

$$\tau = \tau_{ep} + \eta_m dV / dX, \quad (5.8)$$

де τ_{ep} – граничне напруження зсуву.

Для багатокomпонентних систем реологічні рівняння досить складні і тому для їх опису використовують сукупності ідеалізованих моделей в'язких, пружних і пластичних тіл.

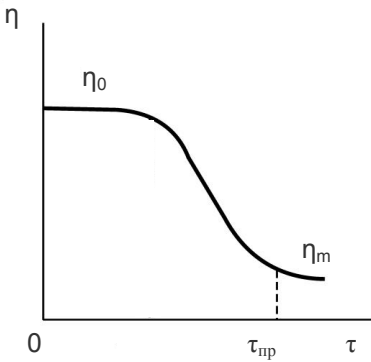


Рис. 5.6. Зміна структурної в'язкості бетонної суміші залежно від напружень зсуву:

$\tau_{нр}$ – граничне напруження зсуву; η_0 , η_m – пластична в'язкість системи відповідно для незруйнованої та гранично зруйнованої структури

Вивчення реологічних властивостей матеріалів дає можливість науково обґрунтовано вибирати оптимальні параметри технологічного впливу на них. Здатність таких структурованих систем як бетонні суміші під дією механічних впливів – вібрації, струшування, пресування та ін. змінювати реологічні характеристики широко використовується у технології виготовлення виробів.

Для визначення реологічних властивостей матеріалів найбільш розповсюджені прилади (рис. 5.7), основані на:

- визначенні швидкості витікання з капілярів, трубок і отворів певної форми і розміру (капілярні, щілинні та інші віскозиметри);
- вимірюванні глибини проникнення в досліджуване середовище конуса або іншого тіла (конічний пластомір МДУ) та ін.;
- визначенні швидкості занурення або спливання кульки певної маси та розмірів (прилад О.Є. Десова та ін.);
- вимірюванні зусиль висмикування з в'язкопластичних тіл рифлених пластин стрижнів або циліндрів;
- вимірюванні частоти та необхідних зусиль обертання внутрішнього або зовнішнього коаксіальних (співвісних) циліндрів, між якими знаходиться досліджуване тіло (ротаційні віскозиметри).

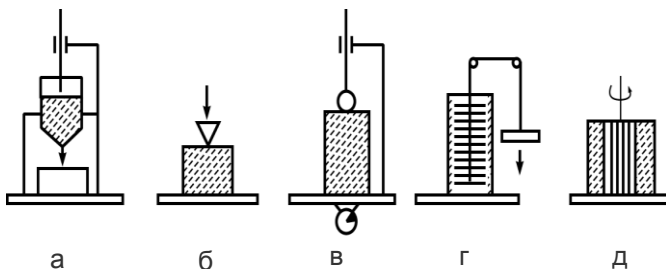


Рис. 5.7. Схеми приладів для визначення реологічних властивостей структурованих рідин: а – за швидкістю витікання; б – за глибиною проникання конуса; в – за швидкістю занурення кульки; г – за силою висмикування; д – за силою обертання коаксіальних циліндрів

Міцність. Завершальною стадією силового впливу на матеріал є його руйнування. Здатність матеріалів чинити опір їх руйнуванню називається міцністю.

Розрахунки на міцність елементів конструкцій у напруженому стані ґрунтуються на певному критерії. Уже в одній з перших механічних теорій міцності, запропонованій Г.Галілеєм, міцність матеріалів визначається найбільшим нормальним напруженням, що розвивається в ньому при навантаженні. Критичне напруження, при якому порушується цілісність матеріалу, називають *границею міцності*. Його визначають впливом на зразок матеріалу зазвичай статичних навантажень, зростаючих з певною швидкістю. Зміна швидкості росту навантаження і характеру його застосування (наприклад, повторно перемінне або динамічне навантаження) призводить до зміни міцності. Вона може істотно змінюватися від виду напруженого стану (розтяг, стиск, згин, кручення та ін.).

Границю міцності будівельних матеріалів визначають на стандартних зразках – кубах, призмах, циліндрах та ін. (рис. 5.8).

З усіх способів механічних випробувань найбільш поширені розтяг, стиск і згин. Їх виконують за допомогою спеціальних розривних машин і пресів (рис. 5.9). Границю міцності при

розтягу R_p і стиску R_c визначають зазвичай у МПа відповідно до системи одиниць СІ ($\text{МПа} \approx \text{МН/м}^2$) і розраховують за формулою:

$$R_{p(c)} = kP / F, \quad (5.9)$$

де k – коефіцієнт, що враховує розміри зразка, його вологість та ін.;

P – руйнуюча сила, МН;

F – початкова площа поперечного перерізу зразка, м^2 .

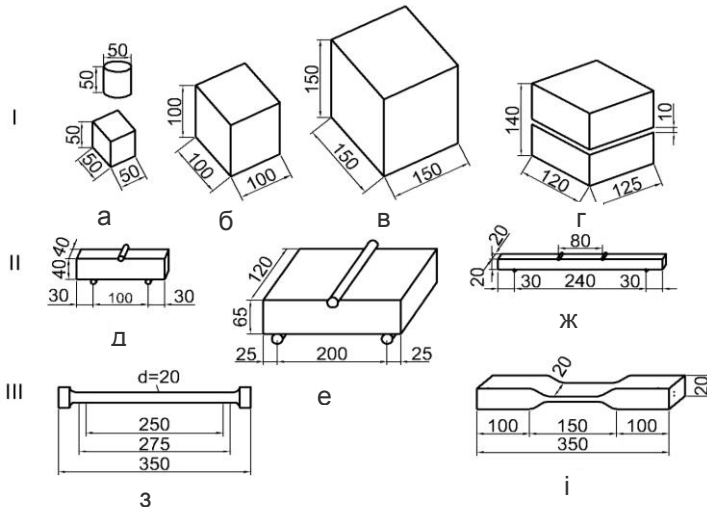


Рис. 5.8. Стандартні зразки для випробування матеріалів: I – на стиск: а – щільний природний камінь; б – пористий природний камінь; в – бетон; г – цегла (куб склеєний з двох половинок); II – на згин: д – цементний розчин; е – цегла; ж – деревина; III – на розтяг: з – сталь; і – деревина

Границю міцності при згині визначають за формулою:

$$R_{32} = M_{32} / W, \quad (5.10)$$

де M_{32} – найбільший згинаючий момент, МН·м;

W – момент спротиву перерізу зразка, м^3 .

Міцність при згині зразка прямокутного перерізу під дією сконцентрованого зусилля P , прикладеного в середині прогону (рис. 5.8, II а, б), рівна:

$$R_{32} = 3Pl / 2bh^2, \quad (5.11)$$

де l – відстань між опорами, м;

b і h – ширина та висота перерізу зразка, м.

При випробуваннях такого ж зразка, але вже двома силами P , відстань між якими дорівнює a (рис. 5.8, II в), міцність при згині розраховують за формулою:

$$R_{32} = \frac{3P(l-a)}{2bh^2}, \quad (5.12)$$

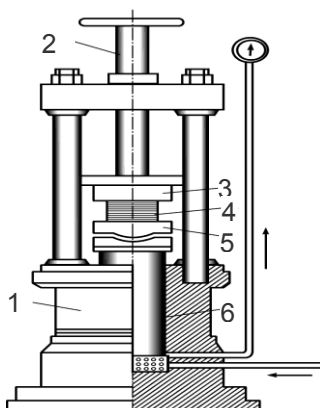


Рис. 5.9. Схема гідравлічного преса:

1 – станина; 2 – гвинтовий пристрій; 3 – верхня опорна плита;
4 – зразок; 5 – нижня опорна плита; 6 – поршень.

Міцність будівельних матеріалів – одна з основних їх властивостей, що визначають несучу здатність і експлуатаційну надійність конструкцій. З міцністю тісно пов'язаний ряд інших властивостей матеріалів, які визначаються, у першу чергу, їх

щільністю або пористістю. Для багатьох матеріалів отримані емпіричні залежності між міцністю R і пористістю Π у вигляді формул типу:

$$R = \sigma_0(1 - \Pi)^n, \quad (5.13)$$

$$R = \sigma_0 \exp(-m\Pi), \quad (5.14)$$

де n і m – константи, що враховують вид матеріалу;

σ_0 – міцність матеріалу за нульової пористості.

Разом із загальною пористістю (рис. 5.10) на міцність ма-

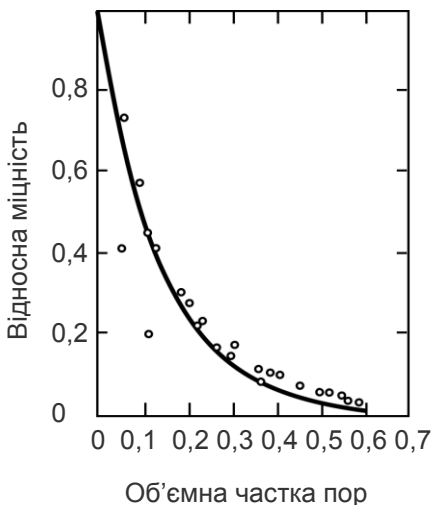


Рис. 5.10. Залежність міцності матеріалів від пористості

теріалів впливає і розмір пор. Міцність дрібнозернистих матеріалів при однаковій пористості зазвичай вища, ніж крупнозернистих (рис. 5.11).

Міцність реальних твердих тіл у сотні і тисячі разів менша теоретичної міцності. Під останньою розуміють міцність ідеально однорідного матеріалу, яка характеризується максимальним напруженням, необхідним для розділу двох шарів атомів. Вона пропор-

ційна модулю пружності E і поверхневій енергії твердого тіла σ_n і обернено пропорційна міжатомній відстані l_a :

$$R = \sqrt{\frac{2E\sigma_n}{l_a}}. \quad (5.15)$$

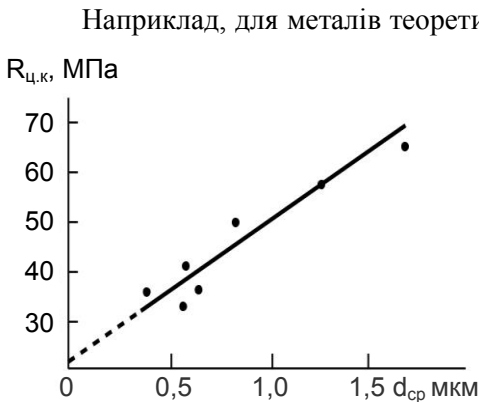


Рис. 5.11. Залежність міцності цементного каменю $R_{ц,к}$ від середнього розміру кристалітів $d_{ср}$ (за Ю.М. Баженовим)

Наприклад, для металів теоретична міцність на розрив дорівнює $10^4 \dots 10^5$ МПа, у той час як експериментально визначені значення становлять $10^2 \dots 10^3$ МПа. Така різниця теоретичної і реальної міцності матеріалів зумовлена тим, що останні мають різні дефекти структури і перш за все мікротріщини. За теорією А. Гриффітса напруження у матеріалі біля вершини тріщини рівні:

$$\sigma_{max} = 2\sigma_{сep} \sqrt{\frac{l}{r}}, \quad (5.16)$$

де $\sigma_{сep}$ – середнє напруження в матеріалі;

l – довжина тріщини;

r – радіус кривизни вершини тріщини, рівний $(1 \dots 4) \cdot 10^{-8}$ см, тобто декільком атомам.

Оскільки міцність залежить від розташування у матеріалі тріщин та інших дефектів структури, вона має статистичний характер. За статистичною теорією міцності крихких тіл ймовірність знаходження найнебезпечніших тріщин зростає при збільшенні об'єму зразка, що враховують при випробуванні, вводячи у формулу границі міцності так званий масштабний коефіцієнт.

Процеси руйнування матеріалів зводяться, головним чином, до поступового збільшення деформацій, утворення тріщин і накопичення інших локальних дефектів. Розрізняють крихке і пластичне руйнування матеріалів. Особливістю крихкого руйнування, характерного, наприклад, для природних каменів, кераміки, скла, бетонів та ін., є відсутність при максимально можливому напруженні помітних пластичних деформацій. Механіч-

ні напруження в матеріалі не встигають релаксувати і тріщини, що утворюються в площині, перпендикулярній дії напружень, швидко розвиваються. Крихкому руйнуванню сприяють циклічні навантаження (вібраційні, ударні та ін.), при яких спостерігається втома матеріалів, пов'язана з накопиченням ушкоджень, виникненням мікро-, а потім і макротріщин. Підвищенню крихкості матеріалів сприяють також зниження температури, збільшення швидкості деформування, вплив поверхнево-активного середовища.

Міцність матеріалів має кінетичний характер, вона залежить від тривалості τ застосування механічного навантаження до руйнування. Для багатьох матеріалів залежність між τ та руйнівним напруженням σ має експонентний характер:

$$\tau = A_0 \exp(-\alpha\sigma), \quad (5.17)$$

де A_0 і α – коефіцієнти, що залежать від структури матеріалу і температури.

Поряд з прямим визначенням міцності матеріалів руйнуванням зразків, для її прискореного визначення безпосередньо у конструкціях застосовують неруйнівні методи, основані на взаємозв'язку міцності з іншими властивостями твердих тіл – швидкістю поширення ультразвукових хвиль, твердістю та ін. (рис. 5.12).

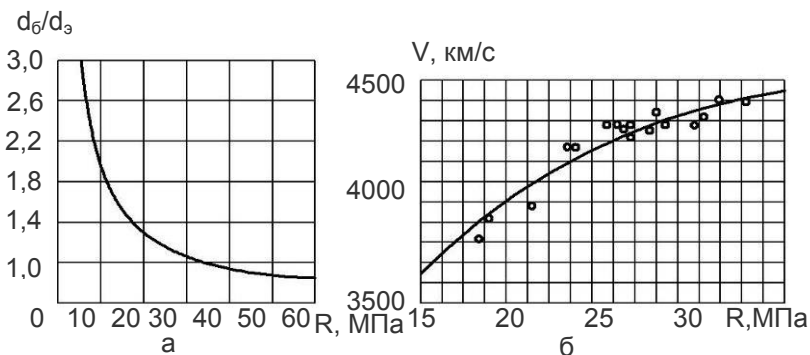


Рис. 5.12. Графіки залежності міцності бетону R :

а – від відношення діаметра відбитка стальної кульки на бетоні d_6 і на еталоні d_3 ; б – від швидкості проходження ультразвукових хвиль V

До групи міцнісних властивостей належать адгезія та когезія. *Адгезією* називають зчеплення (прилипання) двох різнорідних твердих або рідких тіл, зумовлене міжатомними силами тяжіння. Зчеплення частинок в самому тілі або між однорідними за хімічним складом тілами називають *когезією*. Кількісною мірою адгезії і когезії є відношення роботи, витраченої на розділення тіл, до одиниці площі контакту. В системах, де немає хімічних міжфазових зв'язків, адгезія зумовлена, головним чином, Ван-дер-Ваальсовими (міжмолекулярними) силами, які залежать від електричної природи тіл і взаємодії утворених ними електричних полів. Чим більш полярні речовини, тим більше значення електростатичних сил і, відповідно, адгезійна взаємодія.

Добрими клеями, що проявляють у достатній мірі як когезійні, так і адгезійні властивості, є полімери, що містять гідроксильні (OH^-), карбоксильні (COOH^-), амідні (NHCO^-), аміні (NH_2) та інші полярні групи.

Розрив по контактній поверхні двох твердих тіл можливий тільки тоді, коли адгезійні сили набагато менші сил когезійної взаємодії, характерних для кожного з них. Часто розрив має змішаний адгезійно-когезійний характер.

У разі контакту твердого і рідкого матеріалів адгезійна взаємодія стає значно сильнішою, ніж при контакті двох твердих тіл, особливо за умови гарного змочування рідиною поверхні твердого тіла. Повнота змочування залежить від в'язкості рідкої фази, тиску та властивостей твердої поверхні. Змочуванню сприяє наявність заглиблень у твердій поверхні, особливо конічної або призматичної форми.

Адгезія має особливо велике значення при склеюванні, нанесенні покриттів, а також зварюванні, легуванні та пайці матеріалів.

До міцнісних властивостей матеріалів можна віднести *твердість* або міцність при вдавлюванні. Як і інші види міцності, твердість – структурно-чутлива властивість, що залежить від виду обробки поверхні, температури та інших факторів. Твердість вимірюється вдавненням у поверхню матеріалу, що випробовується, або переміщенням по ній під навантаженням наконечників, що мають сферичну, конічну або іншу форму (рис. 5.13).

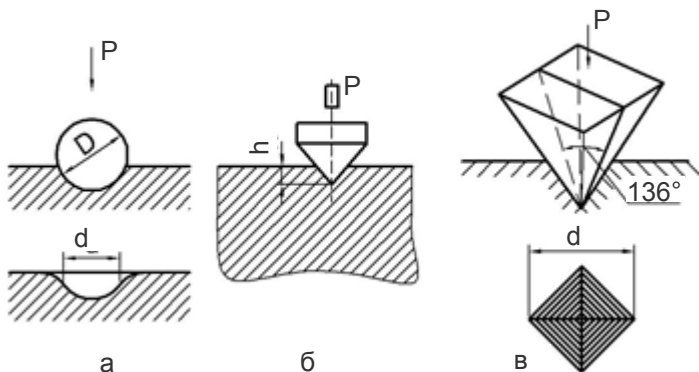


Рис. 5.13. Схеми визначення твердості за:
а – Брінеллем; б – Роквеллом; в – Віккерсом

Мірою або *числом твердості* при цьому є відношення навантаження до площі поверхні відбитка. За методом Брінелля твердість (HB) знаходять за формулою:

$$HB = \frac{2P}{\pi D \left(d - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}, \quad (5.18)$$

де P – навантаження;

D – діаметр сферичного індентора (кульки діаметром 10; 5 або 2,5 мм);

d – діаметр відбитка.

При визначенні твердості за Роквеллом (HR) у поверхню матеріалу вдавлюють алмазний конус з кутом біля вершини 120° (шкали А та С) або сталеву кульку діаметром 1,587 мм (шкала В). Твердість за Роквеллом – безрозмірна величина, яка залежить від глибини проникнення індентора у матеріал при фіксованій величині навантаження.

Твердість за Віккерсом (HV) визначається вдавлюванням під дією навантаження P у зразок алмазного наконечника у вигляді правильної чотиригранної алмазної піраміди з кутом між

протилежними гранями біля вершини 136° і вимірюванням діагоналі відбитка d:

$$HV = 0,189P / d^2. \quad (5.19)$$

Для тонких покриттів при вивченні окремих структурних складових матеріалів і у ряді інших випадків визначають *мікротвердість*, вдавлюючи алмазну пірамідку на ділянці, площа якої на кілька порядків менша, ніж у попередніх методах випробувань по визначенню твердості матеріалу. Число твердості Н визначають аналогічно методу Віккерса.

Поряд з методами вимірювання твердості за допомогою статичного навантаження застосовують динамічні методи, коли індентор передає на поверхню ударне навантаження, падаючи з певної висоти.

Для орієнтовного визначення твердості гірських порід і інших крихких матеріалів використовують *метод Ф. Мооса*, який полягає у дряпанні поверхні матеріалу, що випробовують, за допомогою еталонних мінералів. При цьому твердість вимірюється в умовних одиницях, що відповідають номеру мінералу за десятибальною шкалою Мооса: тальк – 1, гіпс – 2, кальцит – 3, флюорит – 4, апатит – 5, ортоклаз – 6, кварц – 7, топаз – 8, корунд – 9, алмаз – 10.

Твердість ряду однорідних матеріалів пропорційна їх міцності на розтяг і стиск, що дає можливість використовувати відповідні залежності для неруйнівних методів механічних випробувань.

Для більшості будівельних матеріалів (за винятком пластмас) з твердістю пов'язаний їх опір стираючим впливам. *Стіраність* матеріалів вимірюють за зменшенням маси зразків Δm після проведення експерименту, що відноситься до площі стирання F:

$$C = \Delta m / F. \quad (5.20)$$

Високу стійкість до стирання мають деякі гірські породи, кам'яне лиття, керамічні матеріали, пластмаси. Наприклад, стіраність кварциту становить $0,06 \dots 0,12 \text{ г/см}^2$, керамічних плиток для підлог – $0,08 \text{ г/см}^2$, одношарового полівінілхлоридного лі-

нолеуму – $0,06 \text{ г/см}^2$. Для деяких дорожньо-будівельних матеріалів встановлюють марки за стиранистю, пов'язані з максимально допустимими втратами їх маси у %. Так, для щебеню і гравію марок за стиранистю Ст I, Ст II, Ст III і Ст IV, втрата маси складає відповідно до 25, 25...35, 35...45 і 45...60%. Стираність визначають на спеціальних машинах – кругах стирання або поличних барабанах, де матеріал руйнується в результаті інтенсивного тертя.

Опір матеріалів руйнуванню при прикладанні ударних навантажень називають *ударною міцністю*. Для випробування матеріалів на удар застосовують копри. Ударну міцність характеризують відношенням величини роботи, витраченої на руйнування матеріалу, до одиниці його об'єму. Робота руйнування надрізаного зразка при випробуванні ударним приладом на маятниковому копрі характеризує *ударну в'язкість*. Опір удару важливий для матеріалів, що використовують при влаштуванні фундаментів машин, підлог промислових будівель, дорожніх покриттів. Ударна в'язкість має практичне значення при оцінці якості металів, азбестоцементних виробів та ін.

Опір матеріалу одночасній дії удару і стиранню характеризує *зносостійкість*. Її оцінюють за втратами маси зразка матеріалу в обертових барабанах, заповнених сталевими кулями.

Зміна механічних властивостей матеріалів при тривалій дії напружень, що циклічно змінюються в часі, називається *втомою*.

З накопиченням пошкоджень від втоми у матеріалах утворюються мікротріщини у структурних складових і на їх межах, які переростають у макротріщини і призводять до руйнування. Втома матеріалів істотно прискорюється при активному впливі середовища (підвищенні температури, корозія). Втома матеріалів призводить до зміни їх міцності, твердості, модуля пружності, електричного і магнітного опору, щільності.

Опір матеріалів втомі зазвичай характеризують кривою втоми (*витривалості*), яка описує залежність між відносною міцністю або деформацією і кількістю циклів до виникнення макротріщин або до остаточного руйнування (рис. 5.14). Руйну-

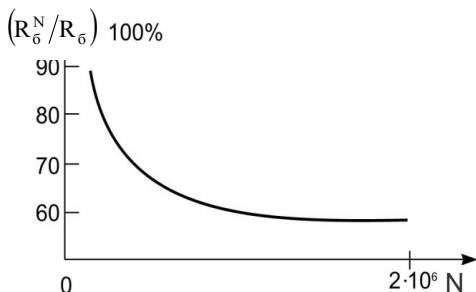


Рис. 5.14. Характер залежності відносної границі витривалості бетону від кількості циклів навантаження N :

R_6^N, R_6 — відповідно міцність бетону через N циклів та початкова міцність

ванням від втоми краще чинять опір матеріали з підвищеною міцністю, пластичністю і в'язкістю. Втомлюваність матеріалів з підвищеною чутливістю до концентрації напружень сильно залежить від стану поверхні і у зв'язку з цим від технології їх обробки. Опір втомі, наприклад, сталі, збільшують легуванням, використанням електропереплаву, що знижує вміст

шкідливих домішок, термомеханічним зміцненням.

5.2. Фізичні властивості

До фізичних належать властивості матеріалів, що характеризують параметри їх стану і відношення до дії фізичних факторів: води, температури, електричного струму, магнітного поля та ін.

Параметри стану. Найважливішими фізичними параметрами стану матеріалів є густина і пористість.

Густина визначається відношенням маси матеріалу до його об'єму. Для будівельних матеріалів розрізняють дійсну ρ і середню густину ρ_0 . *Дійсна густина* (або просто густина) характеризує масу матеріалу в одиниці об'єму прийнятого в абсолютно щільному стані V_a , а *середня густина* — з урахуванням наявних у ньому пор і пустот — V :

$$\rho = m/V_a, \quad (5.21)$$

$$\rho_0 = m/V. \quad (5.22)$$

Для сипучих матеріалів разом з середньою густиною зерен визначають *насипну густину*, що враховує міжзернову пористість.

Дійсна густина більшості неорганічних матеріалів становить 2200...3300 кг/м³, сталі – 7600...7900 кг/м³, сплавів алюмінію – 2600...2900 кг/м³, поліетилену – 910...970 кг/м³. Середня густина матеріалів змінюється у широкому діапазоні (табл. 5.2), наприклад, для найлегших пористих пластмас вона становить 10...20 кг/м³, а для найбільш щільних – 2000 кг/м³ і більше.

Густина матеріалів зростає при збільшенні тиску і зменшується з підвищенням температури. Виняток становить вода, що має максимальну густину при 4° С. При фазових перетвореннях густина матеріалів змінюється стрибкоподібно, збільшуючись при переході з рідкого стану в твердий. Вода, а також чавун і ряд інших матеріалів при затвердінні стають менш щільними. Густину матеріалів визначають пікнометричним методом, гідростатичним зважуванням та ін.

Таблиця 5.2

Густина та пористість матеріалів

| Матеріал | Дійсна густина, кг/м ³ | Середня густина, кг/м ³ | Загальна пористість, % |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Граніт | 2650...2700 | 2600...2700 | 0...2 |
| Вапняк | 2700 | 1300...2700 | 11...13 |
| Бетон важкий | 2600 | 1800...2400 | 8...31 |
| Пінобетон | 2600 | 300...600 | 77...85 |
| Деревина: | | | |
| сосна | 1500 | 400...500 | 67...73 |
| дуб | 1500 | 610...750 | 50...60 |
| Скло віконне | 2400...2650 | 2450...2650 | – |
| Сталь | 7800...7850 | 7800...7850 | – |

Для будівельних матеріалів визначають також *відносну густину* $\rho_{від}$ як відношення об'єму речовини зразка до повного його об'єму або відношення його середньої та дійсної густини:

$$\rho_{\text{від}} = \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \cdot 100\% . \quad (5.23)$$

З густиною матеріалів нерозривно пов'язана їх пористість. *Загальну пористість*, %, можна визначити за формулою:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \cdot 100\% . \quad (5.24)$$

Для сипучих матеріалів загальна пористість характеризується ступенем заповнення порами окремих зерен та об'ємом міжзернових порожнин.

Пористість матеріалів істотно впливає на ряд їх властивостей і, зокрема, тепло- та електропровідність, міцність, проникність.

Розрізняють відкриту і закриту пористість. *Відкриту* (уявну) *пористість* можна визначати за об'ємним водонасиченням матеріалу. Для більш точного визначення відкритої пористості застосовують методи, що базуються на вдавлюванні ртуті у пори, просочуванні зразків рідиною з подальшим її витісненням, відсмоктуванні повітря з пор та ін. *Закриту пористість* визначають за допомогою мікроскопа, малокутового розсіювання рентгенівських променів та ін.

Регулювання пористості – ефективний технологічний спосіб цілеспрямованої зміни властивостей матеріалів.

При порівняно невеликих значеннях пористості ($P \leq 10\%$) більшість показників фізичних властивостей змінюється лінійно у разі її збільшення та може бути розрахована за формулою:

$$\gamma = \gamma_0(1 - KP), \quad (5.25)$$

де γ – показник властивості пористого матеріалу;

γ_0 – показник властивості матеріалу без пор;

K – коефіцієнт, що залежить від особливостей структури матеріалу та конкретної властивості (наприклад, для електро- та теплопровідності середнє значення K становить 1,5, міцності – 3...6).

У широкому інтервалі пористість пов'язана з показниками фізико-механічних властивостей залежністю:

$$\gamma = \gamma_0(1 - P)^K. \quad (5.26)$$

Вплив пор на властивості матеріалів пов'язаний не тільки з їх відносним об'ємом, але й залежить від їх розміру, форми, відкритого або закритого характеру. Наприклад, при однаковій загальній пористості матеріали з великим об'ємом закритих пор більш морозостійкі. Збільшення об'єму відкритих пор сприяє підвищенню звукопоглинання матеріалів. Відкрита пористість збільшує хімічну активність матеріалів і знижує їх корозійну стійкість. Будівельно-технічні властивості матеріалів, як правило, поліпшуються при дрібнопористій будові і рівномірному розподілі пор.

Для дисперсних матеріалів важливою характеристикою є *питома поверхня* – відношення площі поверхні до одиниці об'єму або маси. Величина питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ обернено пропорційна розміру частинок. Для частинок кулястої форми вона дорівнює:

$$S_{\text{пит}} = 3/r, \quad (5.27)$$

де r – радіус частинки.

Зі збільшенням питомої поверхні матеріалів зростає їх поверхнева енергія та реакційна здатність. Питому поверхню дисперсних матеріалів вимірюють, визначаючи опір проходженню повітря через шар порошку, а також адсорбційним та іншими методами.

Енергетичною характеристикою стану матеріалів є *поверхнева енергія* – надлишок енергії поверхневого шару на межі розділу двох фаз. Наприклад, значення поверхневої енергії на межі з повітрям зокрема для міді становить $1,43 \text{ Дж/м}^2$ (при 1100°C), силікатного скла – $0,3 \text{ Дж/м}^2$ (при 650°C). Зі збільшенням температури поверхнева енергія знижується, вона значною мірою залежить від складу матеріалу, виду і концентрації домішок. Значення поверхневої енергії матеріалів прямо пов'язане з величиною *поверхневого натягу* (σ), що характери-

зує роботу переходу атомів з внутрішніх шарів на поверхню при утворенні 1 см^2 нової поверхні. Поверхневий натяг визначають для рідин за допомогою досить добре розроблених експериментальних методів. Про величину поверхневої енергії твердих тіл судять за допомогою розрахункових методів і, опосередковано, вимірюванням деяких механічних характеристик.

Відповідно до рівняння Гіббса-Гельмгольца вільна питома поверхнева енергія визначається з рівняння:

$$I = \sigma - Td\sigma / dT, \quad (5.28)$$

де $Td\sigma / dT$ – теплота утворення одиниці поверхні.

Ефективним засобом збільшення поверхневої енергії матеріалів є їх механо-хімічна обробка.

Гідрофізичні властивості. Ця група властивостей матеріалів відображає їхнє відношення до води. Фізична взаємодія води (як і інших рідин) з поверхнею твердих тіл проявляється у змочуванні, зумовленому силами молекулярної взаємодії. Змочують тверду поверхню лише ті речовини, які зменшують поверхневий натяг твердого тіла на границі розділу з повітрям.

Здатність твердого тіла до змочування визначається, перш за все, хімічною природою його поверхні і природою змочуючої рідини. Водою змочуються *гідрофільні* – зазвичай високополярні речовини з іонним або полярним зв'язком, тобто більшість будівельних матеріалів, таких як бетон, кераміка, деревина та ін. Для *гідрофобних матеріалів* – бітумів, дьогтів, синтетичних полімерів та ін., характерна низька полярність молекулярних сил, що діють на межі з повітряним середовищем. Такі матеріали змочуються неполярними рідинами, наприклад, рідкими вуглеводнями, тобто речовинами, спорідненими їм за хімічною будовою. Мірою змочуваності є крайовий кут θ , що утворюється краплею рідини на твердій поверхні. Для гідрофільних матеріалів кут θ гострий, для гідрофобних – тупий (рис. 5.15).

Ступінь гідрофобності матеріалів можна істотно змінювати обробкою їх поверхнево-активними речовинами (ПАР). Прикладом гідрофобізації у технології будівельних матеріалів є отримання гідрофобного цементу помелом цементного клінкеру з введенням добавок гідрофобізуючих ПАР – жирних кислот і їх

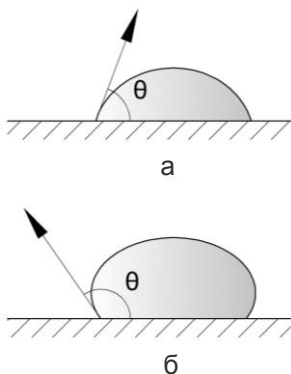


Рис. 5.15. Положення краплі води на поверхні:
а – гідрофільній;
б – гідрофобній

солей. Набула поширення також поверхнева гідрофобізація матеріалів кремнійорганічними рідинами.

Пористі гідрофільні матеріали гігроскопічні, тобто здатні поглинати вологу з навколишнього повітря. *Гігроскопічність* зумовлена адсорбцією води на поверхні матеріалу і її конденсацією в мікрокапілярах. Процес гігроскопічного зволоження є оборотним і поглинання вологи з повітря відбувається до встановлення рівноваги. Гігроскопічна вологість матеріалів залежить від багатьох факторів. Вона збільшується з підвищенням відносної вологості і зниженням температури повітря, зменшенням повітряних теплових потоків, ростом питомої поверхні матеріалів. Гігроскопічність залежить також від хіміко-мінералогічного складу матеріалів і їх розчинності.

Гігроскопічна вологість залежно від виду матеріалів змінюється у широких межах – для більшості неорганічних матеріалів у діапазоні 1...3%, деревини – 12...18%. Гігроскопічне зволоження зазвичай погіршує якість будівельних матеріалів: знижує активність цементу, призводить до набухання деревини і зниження її міцності, збільшення теплопровідності теплоізоляційних матеріалів та ін.

При безпосередньому контакті матеріалів з водою вони зволожуються в результаті капілярного всмоктування, дифузії і гідростатичного заповнення водою відкритих пор.

Капілярне всмоктування викликається силами поверхневого натягу, що виникають на межі розділу двох фаз – твердої і рідкої. З явищем капілярного всмоктування пов'язаний підйом води у бетоні, цегляній кладці, який може досягати значної висоти. Капілярне всмоктування знижує стійкість до хімічної корозії і морозостійкість будівельних матеріалів. При капілярному всмоктуванні мінералізованих вод у порах природних і штучних

кам'яних матеріалів відкладаються солі (сольова корозія) при одночасному випаровуванні з них води. Такий процес супроводжується сильним тиском кристалів на стінки капілярів, що викликає руйнівні напруження. Відповідна капілярному тиску висота підйому води може бути знайдена з рівняння:

$$h = \frac{2\sigma \cos \varphi}{rg\rho_6}, \quad (5.29)$$

де σ – поверхневий натяг води на границі з повітрям (при 20° С рівний 0,0728 Н/м);

φ – крайовий кут змочування;

g – прискорення вільного падіння;

ρ_6 – густина води;

r – радіус капілярів.

З рівняння (5.29) випливає, що для у гідрофобних матеріалів $\varphi > 90^\circ$, функція $\cos \varphi$ приймає від'ємне значення і капілярного всмоктування не спостерігається. При цьому капілярний тиск, що виникає, перешкоджає проникненню води у пори. Наприклад, гідрофобізований матеріал з діаметром пор близько 10 мкм може чинити опір гідростатичному тиску, рівному приблизно 0,03 МПа.

Можливість зволоження матеріалів за рахунок капілярного всмоктування необхідно враховувати при експлуатації будівель і споруд. Наприклад, для запобігання зволоження ґрунтовими водами нижніх частин будівель влаштовують гідроізоляційний шар, що відокремлює їх від фундаментів. Капілярне всмоктування можна використовувати для просочення пористих матеріалів захисними речовинами.

Дифузійне зволоження характерне для таких високощільних матеріалів як бітуми і полімери. Швидкість проникнення води в результаті дифузії, наприклад, у середовищі в'язкого бітуму становить близько 1,0 мм на добу. Вона істотно залежить від температури.

Ступінь заповнення пор матеріалів водою характеризується їх *водопоглинанням*. Розрізняють водопоглинання:

- за масою B_m :

$$B_m = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\%, \quad (5.30)$$

- за об'ємом B_v :

$$B_v = \frac{m_1 - m}{V} \cdot 100\%. \quad (5.31)$$

де m_1 – маса зразка, насиченого водою;

m – маса сухого зразка;

V – об'єм сухого зразка.

З рівнянь (5.31) и (5.32) впливає взаємозв'язок цих показників:

$$B_v = \rho_0 B_m, \quad (5.32)$$

де ρ_0 – середня густина матеріалу.

Водопоглинання за об'ємом характеризує відкриту або “уявну” пористість. На відміну від масового об'ємне водопоглинання завжди менше 100%. Для металів, скла, фарфору водопоглинання (за масою) практично дорівнює нулю, граніту – 0,5...0,7%, щільного бетону – 2...4, керамічної цегли – 8...20, ряду високопористих теплоізоляційних матеріалів – більше 100%. Водопоглинання пов'язане з іншими властивостями матеріалів – міцністю, морозостійкістю, проникністю та ін., і при необхідності, нормується.

Вологість – вміст води у порах та на поверхні матеріалу. Визначають у відсотках за масою або об'ємом. Розрізняють абсолютну та відносну вологість. Абсолютну вологість визначають як відношення маси води, яка знаходиться у матеріалі, до маси сухого матеріалу, відносну вологість – до маси матеріалу у вологому стані.

Матеріали, перебуваючи на повітрі, зберігають свою вологість тільки за умови певної рівноважної відносної вологості навколишнього середовища. Якщо вологість навколишнього середовища, нижча рівноважної, матеріал починає віддавати вологу (висушується). Швидкість вологовіддачі залежить від

різниці між вологістю матеріалу та відносною вологістю повітря, швидкості нагріву та руху повітря, пористості, величини частинок та природи матеріалу.

Вологовіддача характеризується швидкістю виділення води, тобто кількістю води, що втрачається протягом доби при відносній вологості повітря 60% з температурою 20° С, та виражається у відсотках від маси зразка. Рівноважний стан між вологістю матеріалу та повітря називається повітряно-сухим станом матеріалу. Рівноважна вологість деревини у повітряно-сухому стані – 12...18%, стінових матеріалів – 5...7%.

Для ряду матеріалів, що застосовуються при будівництві гребель, резервуарів, колекторів та інших напірних споруд, важливою властивістю є *водопроникність* – здатність пропускати воду під тиском. Водопроникність матеріалів характеризується *коефіцієнтом фільтрації* K_ϕ , що визначає кількість води V_v , яка просочилася протягом певного часу τ через площу S матеріалу, який випробовується, товщиною δ при перепаді гідростатичного тиску ΔP :

$$K_\phi = \frac{V_v \delta}{S \Delta P \tau}. \quad (5.33)$$

Поряд з коефіцієнтом фільтрації можливе використання й інших показників водопроникності (водонепроникності): граничного тиску, який витримує матеріал, або максимально можливої тривалості при заданому тиску без появи ознак фільтрації води.

Водопроникність матеріалів визначається, перш за все, наявністю шляхів фільтрації, відкритими сполученими порами і тріщинами. Зменшення водопроникності, як і проникності по відношенню до інших флюїдів досягається регулюванням пористої структури матеріалів, їх гідрофобізацією, кольматацією (закупоркою) пор, введенням у їх склад деяких добавок або просоченням, а також нанесенням захисних покриттів.

З особливостями пористої структури пов'язана також газопроникність (паропроникність) матеріалів.

Газопроникність – здатність матеріалів пропускати гази через пори і тріщини при виникненні на їх поверхні різниці тис-

ків. Характеризується коефіцієнтом газо-, паропроникності, що показує масу газу або пари, що пройшли через стінку з певною площею поверхні 1 м^2 і товщиною 1 м за одну годину при різниці тисків 1 Па . При визначенні коефіцієнта газопроникності об'єм газу, що проходить, приводять до нормальних умов.

Стіновий матеріал повинен мати певну проникність, при якій має місце природна вентиляція, що особливо важливо для житлових будівель, у яких відсутнє кондиціонування повітря. Стіни житлових будинків, лікарень та ін. не рекомендується обробляти матеріалами, що затримують водяну пару. З внутрішньої сторони стіни і покриття вологих виробничих приміщень захищаються від проникнення в них водяної пари. Потрапляючи в холодну частину огорож пар конденсується і створюються умови, що сприяють швидкому руйнуванню матеріалів зовнішніх огорожувальних конструкцій при дії морозу.

Газо- паронепроникні матеріали розташовуються з того боку огорож, з якого вміст водяної пари більший.

Газопроникність великою мірою залежить від густини і пористості матеріалів (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Відносні значення газо- та паропроникності
деяких матеріалів

| Матеріал | Густина, кг/м^3 | Пористість, % | Відносне значення | |
|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| | | | паропро- никності | газопро- никності |
| Цегла керамічна | 1800 | 31 | 1 | 1 |
| Легкий бетон | 1800 | 31 | 0,8 | 0,9 |
| Цегла трепельна | 1100 | 58 | 2,2 | 4,2 |
| Вапняк | 2000 | 23 | 0,7 | 1,2 |
| Бетон на гравію | 2200 | 15 | 0,25 | 0,1 |

При зволоженні матеріалів їх механічні властивості можуть істотно змінюватися за рахунок створення адсорбційно-активного середовища і розклинюючої дії тонких плівок води (ефект П.О. Ребіндера), розчинення контактів зрощення кристалів, набухання глинистих мінералів та ін. Здатність матеріалів

зберігати міцність у насиченому водою стані – *водостійкість*, характеризується *коефіцієнтом розм'якшення*:

$$K_p = R_n / R_c, \quad (5.34)$$

де R_n – міцність зразка в насиченому водою стані;

R_c – міцність сухого зразка.

Коефіцієнт розм'якшення може змінюватися практично від нуля (повітряне вапно, глина, що розмокає) до одиниці (метали, полімери). Для гідравлічних в'язучих та бетонів, які тверднуть у водному середовищі, при відсутності корозійного впливу величина K_p може бути більшою одиниці.

До водостійких належать матеріали з коефіцієнтом розм'якшення не менше 0,8. Підвищення водостійкості забезпечується зниженням розчинності та пористості матеріалів, їх гідрофобізацією, просоченням та покриттям водостійкими складами.

Здатність матеріалів чинити опір при поперемінному заморожуванні та відтаванні води характеризує їх *морозостійкість*.

Руйнівний вплив води при її поперемінному заморожуванні і відтаванні пояснюється розвитком значних внутрішніх напружень у результаті процесу кристалізації льоду, який супроводжується збільшенням об'єму у заповнених водою порах. При чергуванні циклів заморожування і відтавання в матеріалі накопичуються залишкові деформації, що призводять до руйнування. Руйнуванню бетону при циклічному заморожуванні і відтаванні сприяють також напруження, що виникають в результаті відмінності коефіцієнтів термічного розширення окремих компонентів. Інтенсивність руйнування збільшується зі збільшенням водопоглинання, об'єму відкритих пор, зниженням температури заморожування, тобто збільшенням, в результаті, об'єму льоду, утвореного в матеріалі. На морозостійкість впливає також характер напруженого стану матеріалів.

Кількісно морозостійкість матеріалів оцінюється нормованими показниками – марками, рівними кількості циклів заморожування та відтавання, яку витримують зразки при допустимому зниженні їх міцності (у межах 5...25%) або маси (не більше 5%). Морозостійкість матеріалів змінюється у широкому ді-

апазоні залежно від виду матеріалу, його складу, характеру пористості та ін. Наприклад, для цегли встановлені марки за морозостійкістю F15...F50, для важкого бетону F50...F1000.

Морозостійкість характеризують також *коефіцієнтом морозостійкості*:

$$K_F = R_2 / R_1, \quad (5.35)$$

де R_2 і R_1 – границі міцності при стиску зразків матеріалу у водонасиченому стані відповідно випробуваних і тих, що не пройшли випробування.

Випробування водонасичених зразків на морозостійкість проводять у морозильних камерах послідовним заморожуванням і розморожуванням зразків. Утворення льоду в найбільш характерних капілярних порах матеріалів відбувається при температурі від -15 до -20°C . Для прискореного випробування на морозостійкість зразки випробовують у сольових розчинах і при більш низьких температурах. Показниками деструктивних змін у матеріалі, який використовують також поряд зі зменшенням міцності при прискорених випробуваннях, є залишкові деформації і видимі руйнування у вигляді лущення поверхні зразків, появи сітки мікротріщин та ін., (рис. 5.16).

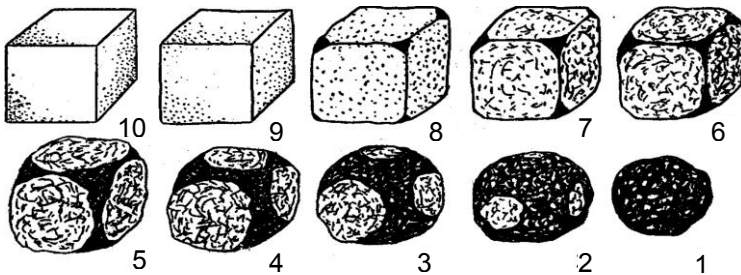


Рис. 5.16. Оцінка стану зразків при випробуванні на морозостійкість за десятибальною шкалою

Збільшення морозостійкості матеріалів досягається, перш за все, зменшенням відкритої доступної для води пористості, а також збільшенням об'єму закритих рівномірно розподілених повітряних пор, розміром менше 0,5 мм при оптимальній відстані між ними. Такі пори служать “резервними” ємностями, де накопичується замерзаюча вода, що знижує виникаючі напру-

ження. На морозостійкість позитивно впливають підвищення водостійкості матеріалів і їх міцності на розтяг.

Теплофізичні властивості. До цієї групи належить ряд властивостей, які характеризують відношення матеріалів до теплового впливу.

Кількість теплової енергії, що необхідна для підвищення температури матеріалів на один градус, називається *теплоємністю*. Її визначають експериментально з використанням калориметрів на основі рівняння теплового балансу системи. Теплоємність залежить від хімічного складу і будови матеріалів, їх температури і вологості. Питома теплоємність, тобто теплоємність одиниці маси або об'єму, природних і штучних кам'яних матеріалів змінюється в широких межах (табл.5.4, рис.5.17).

Для органічних матеріалів теплоємність значно вища, ніж для неорганічних.

Теплоємність (C) практично лінійно росте зі збільшенням температури:

$$C = C_0(1 + \alpha T), \quad (5.36)$$

де C_0 – питома теплоємність при 0°C ;

T – абсолютна температура;

α – константа.

Таблиця 5.4

Питома теплоємність для деяких будівельних матеріалів

| Матеріал | Масова теплоємність, кДж/(кг·°C) | Об'ємна теплоємність кДж/(дм ³ ·°C) |
|-----------------|-------------------------------------|---|
| Асфальт | 0,92 | 1,2 |
| Цегла керамічна | 0,84 | 1,344 |
| Цегла силікатна | 1 | 1,7 |
| Бетон важкий | 0,88 | 1,7 |
| Скло віконне | 0,84 | 2,1 |
| Граніт | 0,84 | 2,1 |
| Гіпс | 1,09 | 2,507 |
| Пісок кварцовий | 0,835 | 1,2 |
| Сталь | 0,47 | 3,713 |
| Деревина | 1,7 | 1 |

Для матеріалів, що нагріваються до високих температур, використовують нелінійну залежність:

$$C = a + bT + cT^2. \quad (5.37)$$

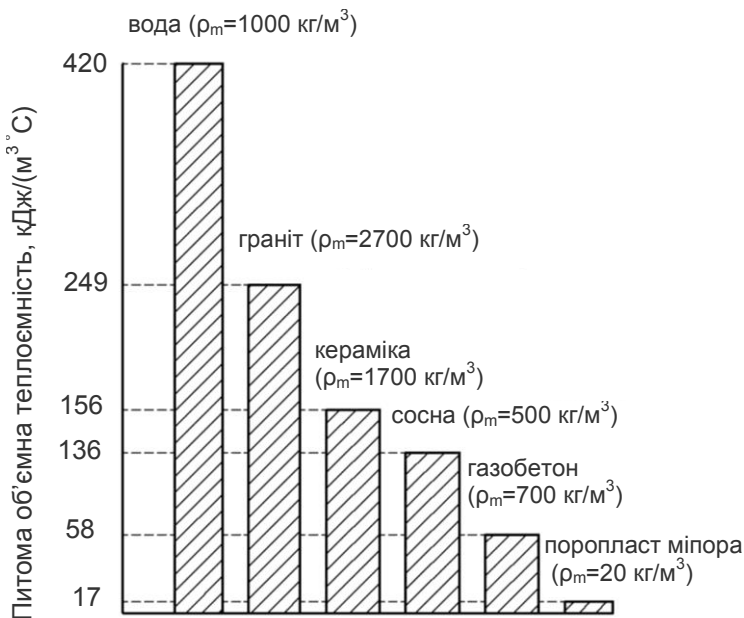


Рис. 5.17. Питома теплоємність різних матеріалів

Починаючи з т.зв. температури Дебая, відповідної максимально можливій частоті коливань атомів у вузлах кристалічної решітки без її руйнування (0,2...0,5 температури плавлення), підвищення теплоємності зі збільшенням температури стає незначним.

Теплоємність матеріалів враховують при конструюванні огорожувальних конструкцій, в тому числі теплостійких (стіни, перекриття, печі, сушарки та ін.), розрахунку термосного режиму твердіння бетону та ін.

При наявності різниці температур у матеріалах відбувається передача теплоти в напрямку від менш нагрітих до більш

нагрітих ділянок, зумовлена коливальним рухом частинок (кераміка, природні камені, скло) або рухом вільних електронів (метали). Це явище отримало назву *теплопровідності*. Для мінеральних кристалічних матеріалів теплопровідність зменшується з підвищенням температури, а для аморфних матеріалів характерна зворотна залежність. З підвищенням температури зменшується також теплопровідність металів.

Мірою теплопровідності матеріалу є кількість теплоти, що передається за одиницю часу через одиницю його поверхні при градієнті температур у 1°C/м . Вона отримала назву *коефіцієнта теплопровідності* λ . Її знаходять експериментально, ґрунтуючись на законі теплопровідності Фур'є:

$$Q = \lambda \frac{F \tau \Delta t}{\delta}, \quad (5.38)$$

де Q – кількість теплоти, Дж;

F – площа перерізу, перпендикулярна напрямку теплового потоку, м^2 ;

Δt – різниця температур, $^\circ\text{C}$;

δ – товщина матеріалу, м;

τ – час, с.

Найбільшою мірою на теплопровідність впливає пористість матеріалів (рис. 5.18). Зі збільшенням об'єму пор у матеріалах вони більшою мірою можуть заповнюватися повітрям, яке має найменшу теплопровідність з відомих речовин. Нижче для порівняння наведена теплопровідність деяких матеріалів λ , з різною середньою густиною ρ , відповідно, пористістю:

| | ρ_0 , кг/м^3 | λ , $\text{Вт/(м}^\circ\text{C)}$ |
|-----------------|----------------------------|---|
| Граніт | 2600...2800 | 2,8...3,4 |
| Сосна | 530 | 0,17 |
| Сталь | 7860 | 58,00 |
| Мінеральна вата | 200...400 | 0,06 |
| Цегла | 1200 | 0,44 |
| | 1900 | 0,8 |

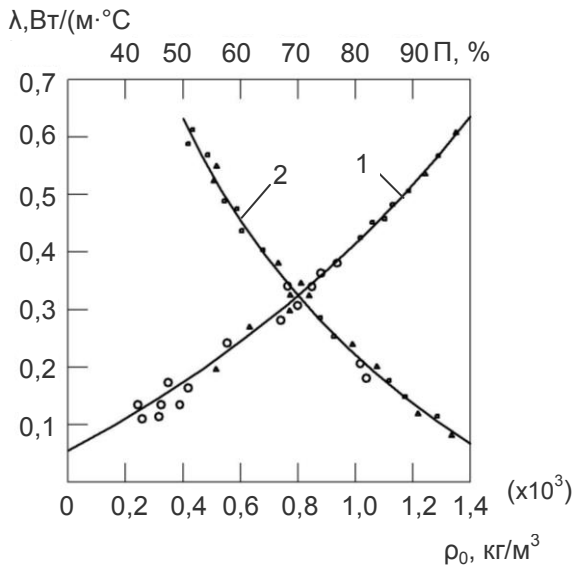


Рис. 5.18. Залежність теплопровідності керамічних вогнетривів від: 1 – середньої густини (ρ_0); 2 – пористості (P)

Для зниження теплопровідності матеріалів бажане створення дрібнопористої структури, при якій має місце незначне перенесення теплоти за рахунок конвекції, тобто переміщення нагрітого повітря у порах. Теплопровідність зменшується також з ускладненням хімічного складу ма-теріалів, переходом від кристалічної структури до аморфної.

Запропоновано ряд формул для розрахунку теплопровідності залежно від пористості. Найбільш прості з них, рекомендовані до використання до температури 500° С, мають вигляд:

$$\lambda = \lambda_0(1 - KP), \quad (5.39)$$

де λ – теплопровідність пористого матеріалу;

λ_0 – теплопровідність матеріалу при відсутності пор;

P – загальна пористість (в частинах одиниці);

K – коефіцієнт, що враховує особливості складу та структури матеріалу.

Для розрахунку орієнтовного значення теплопровідності повітряносухих (вологістю 1...7%) мінеральних матеріалів залежно від густини В.П.Некрасов запропонував формулу:

$$\lambda = 1,16\sqrt{0,0196 + 0,22d^2} - 0,16, \quad (5.40)$$

де d – відносна густина.

Теплопровідність металів з підвищенням температури зменшується, для більшості інших матеріалів зростає. Це особливо необхідно враховувати при виборі матеріалів для теплової ізоляції паропроводів, котельних установок та ін.

Розрахункові значення теплопровідності матеріалів лінійно змінюються зі зміною вологості W :

$$\lambda_w = \lambda_c + \Delta\lambda W, \quad (5.41)$$

де $\Delta\lambda$ – приріст теплопровідності, % на кожний процент зміни вологості матеріалу (для мінеральних матеріалів $\Delta\lambda=0,0023$ при додатних температурах і $0,047$ при від'ємних);

λ_c – теплопровідність сухого матеріалу.

У порах матеріалів діаметром $0,027...0,1$ мм теплопровідність повітря при 0°C складає $0,024...0,031 \text{ Вт}/(\text{м} \times ^\circ \text{C})$, води – $0,58$, льоду – $2,326 \text{ Вт}/(\text{м} \times ^\circ \text{C})$.

Теплопровідність – один з визначальних показників якості теплоізоляційних і конструкційно-теплоізоляційних матеріалів. З теплопровідністю однозначно пов'язаний *термічний опір* R_m , що характеризує опір матеріалів теплопередачі:

$$R_m = \delta / \lambda, \quad (5.42)$$

де δ – товщина матеріалу.

Величина термічного опору – один з найважливіших нормованих показників для огорожувальних конструкцій, що встановлюється залежно від температурної зони їх експлуатації. Наприклад, для зовнішніх стін з цегли, каменів і дрібних блоків при використанні утеплювачів термічний опір приймається рівним $1,7...2,2$, покриттів і перекриттів $2...2,7$, вікон і балконних дверей – $0,39...0,5 \text{ (м}^2 \times ^\circ \text{C)}/\text{Вт}$. Для багат шарових огорож-

жуючих конструкцій величина термічного опору обчислюється за формулою:

$$R_m = \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i}, \quad (5.43)$$

де δ_i , λ_i – товщина та коефіцієнт теплопровідності i -го шару конструкції.

Збільшення амплітуди коливань атомів і молекул при нагріванні призводить до зміни міжатомної відстані і теплового розширення твердих тіл. Для характеристики теплового розширення використовується зазвичай *температурний коефіцієнт лінійного розширення* α_p (коефіцієнт термічного розширення – к.т.р.), що враховується при облаштуванні температурних швів, нанесенні захисних покриттів, підборі складів композиційних матеріалів. Він характеризується відносним подовженням зразка при нагріванні його на 1°C :

$$\alpha_p = \Delta l / l \Delta t, \quad (5.44)$$

де Δl – зміна розміру зразка після нагрівання;

l – початковий розмір зразка;

Δt – зміна температури при нагріванні зразка.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення органічних матеріалів значно більший, ніж неорганічних. Так, якщо для кварцового скла, він рівний $0,5 \cdot 10^{-6}$, дюралюмінієвого сплаву $2,2 \cdot 10^{-6}$, сталі $12 \cdot 10^{-6}$, то для полівінілхлориду $\alpha_p = (80 \dots 90) \cdot 10^{-6}$; поліетилену $(160 \dots 230) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Зі зменшенням температурного коефіцієнта лінійного розширення зростає *термостійкість* – здатність матеріалів зберігати механічні характеристики при одно- і багаторазових термічних впливах.

До матеріалів високої термостійкості належать матеріали з температурним коефіцієнтом лінійного розширення меншим $45 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Наприклад, вироби з плавленого кремнезему ($\alpha_p < 7 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$) не руйнуються при термічному ударі практично будь-якої інтенсивності.

Термостійкість матеріалів визначають температурою, нагрівання до якої з наступним швидким охолодженням різко зменшує міцність матеріалів. Можлива характеристика термостійкості числом теплосмін, що витримується матеріалом при певній температурі. Термостійкість характеризують також у формі критеріальної залежності, наприклад, у вигляді відношення міцності до величини термічних напружень. Останні можуть бути виражені градієнтами температур, анізотропією температурного коефіцієнта лінійного розширення, локальними хімічними реакціями і поліморфізмом. Термостійкість матеріалів збільшується з підвищенням їх теплопровідності і міцності, зменшенням модуля пружності, збільшенням їх однорідності.

Здатність матеріалу протистояти дії високих температур, не розплавляючись, називають *вогнетривкістю*. Її характеризують зазвичай температурою, при якій зразок пірамідальної форми при деформації торкається вершиною основи. Висока вогнетривкість і температура плавлення характерні для однокомпонентних систем (наприклад, чистих оксидів). Для багатокомпонентних матеріалів поява розплаву і відповідно розм'якшення при нагріванні спостерігається при більш низьких температурах.

До вогнетривких належать матеріали з вогнетривкістю 1580...1770 (динасові, кварцові, шамотні та ін.), високовогнетривкими – вище 1770° С (високоглиноземисті, хромітові, карборундові та ін.).

Для матеріалів, які працюють при високих температурах, вирішальне значення може мати здатність чинити опір деформації та протистояти хімічному руйнуванню – *жароміцність* та *жаростійкість*. Прикладами жароміцних матеріалів є сплави на основі заліза, нікелю та кобальту, складні металооксидні, металокарбідні та інші композиційні матеріали.

Розрізняють металеві, керамічні, кераміко-металічні, вуглеграфітові, склокристалічні жаростійкі матеріали. Жаростійкість можна поліпшити армуванням за допомогою ниткоподібних кристалів та полікристалічних волокон або нанесенням жаростійких покриттів.

Здатність матеріалів не погіршувати фізико-механічні властивості під дією відкритого полум'я характеризує їх *вогне-*

стійкість. Границя вогнестійкості будівельної конструкції вимірюється тривалістю дії відкритого полум'я до появи наскрізних тріщин або отворів, через які вільно проникають вогонь і продукти горіння. Границя вогнестійкості досягається також тоді, коли підвищення температури на поверхні, що не обігрівается, становить більше 220° С і конструкція втрачає несучу здатність. Для незахищених металевих конструкцій границя вогнестійкості становить 0,5 год., залізобетону – 1...2, бетону – 2...5 годин.

Головним показником пожежної безпеки матеріалів є їх *спалюваність*. За спалюваністю будівельні матеріали поділяють на три групи:

- неспалювані – не здатні горіти на повітрі;
- важкоспалювані – здатні займатися під впливом джерела горіння, затухаючи після його видалення;
- спалювані – здатні самостійно горіти у повітряному середовищі.

До неспалюваних належать природні та штучні неорганічні матеріали, важкоспалюваних – матеріали, що складаються з негорючих та горючих компонентів (асфальтобетон, бетонні вироби на органічних заповнювачах та ін.), спалюваних – багато органічних матеріалів без добавок антипіренів (амонійних, борно- та фосфорнокислих солей та ін.).

Оптичні властивості. Для багатьох, особливо оздоблювальних будівельних матеріалів, важливе значення мають такі оптичні властивості, як колір, блиск, прозорість.

Колір матеріалів фізично можна пояснити вибірковою поглинанням видимої області спектра. Розрізняють дві групи забарвлення: ахроматичну (чорно-білу), що має перехідні відтінки, і хроматичну з певною насиченістю кольору, тобто ступенем наближення до чистого спектрального забарвлення. До основних спектрально чистих кольорів, одержаних при розкладанні білого променя, що проходить через прозору призму, належать червоний, помаранчевий, жовтий, зелений, блакитний, синій і фіолетовий. З огляду на асоціативне сприйняття кольору, розрізняють відтінки льоду і вогню або холодні (короткохвильові – блакитні,

сині, фіолетові) і теплі (довгохвильові – червоні, помаранчеві, жовті).

Колір природних мінеральних матеріалів зумовлений характером електронної взаємодії елементів, що їх складають, а також структурними дефектами, видом та концентрацією домішок.

Хромофорні властивості, тобто здатність надавати матеріалами певний колір мають іони перехідних металів – титану, ванадію, хрому, заліза, марганцю, кобальту, нікелю та міді. Особливе місце серед хромофорів належить залізу. Найбільш інтенсивне забарвлення дає Fe^{3+} (червоне, буре, жовте, зелене). Іон Fe^{2+} викликає більш бліде, ніж Fe^{3+} зеленувате та блакитнувате фарбування. Поєднання іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} надає синьо-чорного забарвлення мінералам.

На колір мінералів істотно впливають також умови їх утворення, головним чином, температура та характер навколишнього середовища.

Домішки, що забарвлюють мінерали, можуть бути неорганічними та органічними, твердими, рідкими та газоподібними. Найбільш інтенсивне забарвлення мінералам надають тонкодисперсні домішки.

Для отримання різноманітних кольорових сумішей у будівництві застосовують переважно мінеральні фарби (пігменти), що представлені, в основному, оксидами та солями як природного, так і штучного походження.

Блиск – здатність матеріалів відбивати падаюче на них світло. Кількісно він виражається *коефіцієнтом відбивання* $K_{\text{відб}}$, функціонально пов'язаним з показником заломлення n , а для непрозорих матеріалів і *коефіцієнтом поглинання* $K_{\text{погл}}$:

$$K_{\text{відб}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 K_{\text{погл}}}{(n+1)^2 + n^2 K_{\text{погл}}} \quad (5.45)$$

Для мінералів, що складають природні кам'яні матеріали, часто (до 70%) зустрічається скляний блиск ($n=1,5\dots1,8$), рідше (до 1...2%) – алмазний і металевий блиск ($n=2,7\dots3,4$). Блиск залежить від гладкості поверхні матеріалів. Високого блиску по-

верхні досягають, поліруючи її або використовуючи глазури та емалі.

Прозорість – властивість матеріалів пропускати світло без розсіювання. Мірою прозорості є *коефіцієнт прозорості*:

$$K_{np} = I' / I_0, \quad (5.46)$$

де I' і I_0 – відповідно інтенсивність світла, що пройшло через поверхню і впало на поверхню матеріалу.

Світлопропускання будь-якого матеріалу експоненціально пов'язане з коефіцієнтом поглинання $K_{\text{погл}}$ та товщиною поглинаючого шару δ (закон Ламберта-Байєра):

$$K_{np} = e^{-K_{\text{погл}} \delta}. \quad (5.47)$$

При $K_{np}=0$ матеріал непрозорий. *Коефіцієнт прозорості* наближається до одиниці для оптичного скла, з якого виготовляють лінзи і світловоди. Разом з коефіцієнтом прозорості використовують показник *оптичної густини*:

$$\rho_{\text{opt}} = -\lg K_{np}. \quad (5.48)$$

Зменшити прозорість матеріалу можна введенням різних домішок, утворенням мікротріщин та відносно великих дислокацій.

Втрата прозорості склом – *глушіння* забезпечується утворенням дрібних кристаликів, наприклад, оксидів олова, титану, цирконію. Показники заломлення скла як дисперсійного середовища, та кристалів як дисперсної фази, повинні у глушеному склі суттєво відрізнятися. Цей принцип використовують також для глушіння лакофарбових покриттів, що містять плівкоутворюючі речовини та пігменти.

Акустичні властивості. Для будівельних матеріалів, що використовуються у конструкціях, враховують при необхідності акустичний опір та звукопоглинання матеріалів.

Акустичний опір характеризує відношення амплітуди акустичного тиску та швидкості коливань часток матеріалу під

впливом цього тиску. Питомий акустичний тиск знаходять за формулою:

$$Z = A_{a.m} / A_{ш}, \quad (5.49)$$

де $A_{a.m}$ і $A_{ш}$ – відповідно комплексна амплітуда акустичного тиску та лінійна швидкість коливань частинок середовища.

Якщо не враховувати втрати при поширенні звукових хвиль, то питомий акустичний тиск можна знайти як добуток швидкості поширення звуку у даному середовищі на його густину. На значення питомого акустичного опору істотно впливає частота коливань середовища. Для визначення акустичного опору матеріалів вимірюють акустичний тиск у трубі, закритій з одного боку зразком.

Звукопоглинання матеріалів характеризується ступенем або коефіцієнтом поглинання звуку. Здатність матеріалів поглинати звук зумовлена їх пористістю, вона зростає з підвищенням кількості відкритих пор, максимальний діаметр яких не перевищує 2 мм. На середніх частотах матеріали здатні поглинати до 40% звукової енергії хвиль. Звукопоглинаючі матеріали забезпечують також необхідну тривалість *реверберації* – поступового згасання звуку у приміщеннях. Тривалість реверберації залежно від інтер'єру приміщення і частоти коливань становить 0,2...2,0 с.

До поширених звукопоглинаючих матеріалів належать мінераловатні та скловолокнисті плити, які мають відкриту пористість не менше ніж 75%.

Для підвищення звукопоглинання конструкцій в області низьких частот збільшують товщину матеріалів та забезпечують наявність повітряних прошарків. Високе звукопоглинання у широкому діапазоні частот забезпечується комбінацією перфорованого покриття з пористим матеріалом.

Електрофізичні властивості. Однією з основних електрофізичних властивостей матеріалів є електропровідність - здатність пропускати електричний струм. Її вимірюють відношенням густини струму до напруженості електричного поля (питома електрична провідність). Цей показник для електропровідних матеріалів дорівнює $10^4...10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ напівпровідників 10^{-

$10^3 \dots 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, електроізоляційних – менше $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для провідників і напівпровідників характерна електронна провідність, для різних видів електроізоляторів (діелектриків) – переважно іонна. Іонна електропровідність зростає з підвищенням температури (рис. 5.19). Домішки, підвищуючи коефіцієнт дифузії, також сприяють збільшенню іонної електропровідності. Вплив пористості на електропровідність близький до її впливу на теплопровідність. При наявності порівняно невеликої кількості ізольованих рівномірно розподілених пор електропровідність зменшується майже пропорційно збільшенню пористості. При підвищеній пористості вплив її на електропровідність зростає. Характерними твердими електропровідними матеріалами є метали та їх сплави, електроізоляційними – кераміка, скло, слюда, азбест.

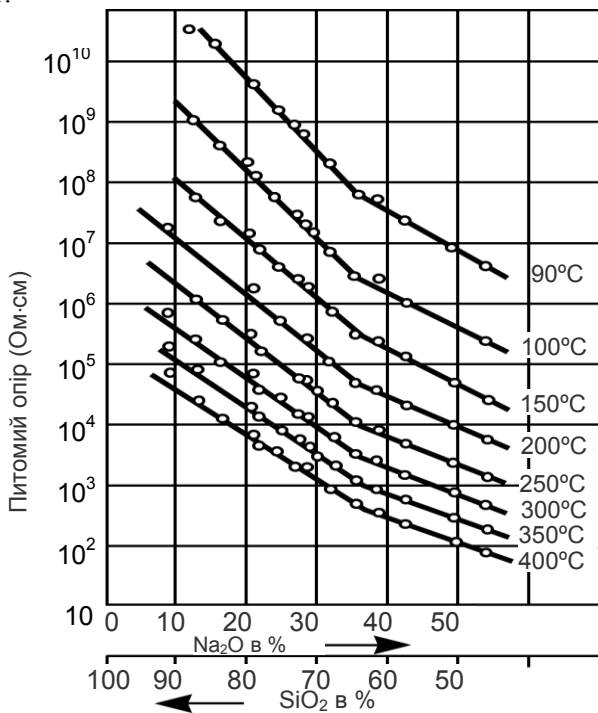


Рис. 5.19. Електропровідність скла у системі $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Властивістю, зворотною електропровідності, є *електричний опір*. Він залежить від мінерального та хімічного складу, структури та вологості матеріалу, тиску та температури (рис. 5.20). Наприклад, оксиди SiO_2 , MgO , Al_2O_3 підвищують електричний опір, а Na_2O , H_2O , Fe_2O_3 , FeO – зменшують.

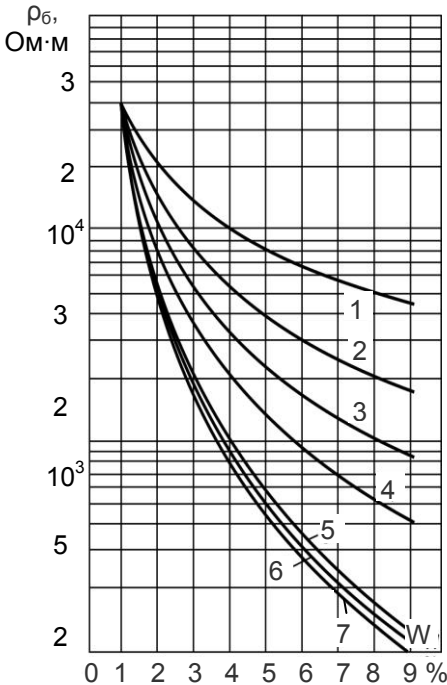


Рис. 5.20. Залежність питомого опору бетону класу В15 від температури і вологості (W):
1 – при -10° С; 2 – при -7° С; 3 – при -5° С; 4 – при -3° С; 5 – при 0° С;
6 – при +5° С; 7 – при +10° С

Характерним процесом для матеріалів, що входять у групу діелектриків, є *поляризація* – обмежене зміщення зарядів або орієнтація дипольних молекул. Поляризація діелектриків супроводжується розсіюванням енергії, що викликає їх розігрів. Про ефект поляризації судять за значеннями діелектричної проникності і величиною кута діелектричних втрат. Будь-який діелектрик може бути використаний при напругах, що не перевищують граничних значень, характерних для нього в певних умовах експлуатації. При більш високих напругах настає явище пробою діелектриків і повна втрата ними ізоляційних

властивостей. Здатність матеріалів витримувати напругу (електрична міцність) характеризується величиною пробивної напруги електричного поля.

Радіаційно-фізичні властивості. Основними характеристиками радіаційно-фізичних властивостей матеріалів є здат-

ність матеріалів поглинати іонізуючі випромінювання, перш за все, нейтрони та γ -промені і стійкість до них (*радіаційна стійкість*). Ці властивості враховуються при зведенні конструкцій атомних електростанцій, підприємств з виробництва ізотопів та ін. З усіх відомих експлуатаційних факторів, що впливають на матеріали, опромінення належить до числа найсильніших. Основними параметрами іонізуючого випромінювання є щільність потоку частинок або квантів і їх енергія.

Теплові нейтрони ефективно поглинаються матеріалами, що містять атоми бору, кадмію, гафнію та ін. Для послаблення потоку швидких нейтронів, крім того, використовують матеріали, що містять такі легкі елементи як водень, літій, берилій, вуглець. Для матеріалів, що поглинають нейтронне випромінювання, часто використовують елементарний бор, нітрид або карбід бору. З цією метою використовують боровмісну сталь.

Поглинання γ -випромінювання посилюється з підвищенням густини матеріалів. Для поглинання випромінювання цього виду нарівні з металами використовують особливо важкий бетон, густина якого досягає 6000 кг/м^3 і більше. Підвищення вмісту в бетоні легких елементів (водню, бору та ін.) дає можливість використовувати бетон для поглинання як γ -, так і нейтронного випромінювання.

Під впливом іонізуючих випромінювань на матеріали відбувається розрив хімічних зв'язків, утворення вільних радикалів, зміщення атомів з рівноважного положення в кристалічній решітці і її деформація. Передача енергії випромінювання матеріалу може призводити до нагрівання його до високих температур і оплавлення, переходу з кристалічного стану в аморфний. Ступінь і глибина якісних змін матеріалів залежить від дози опромінення.

Виникаючі радіаційні дефекти структури матеріалів при їх опроміненні призводять до розвитку в матеріалах внутрішніх напружень і деформацій, утворення тріщин. Змінюються також пружні характеристики, температурна деформативність, теплопровідність, густина та інші властивості.

Радіаційна стійкість матеріалів залежить від їх складу і структури. Високу радіаційну стійкість мають нержавіючі сталі,

сплави хрому, цирконію, ванадію та ін. Радіаційна стійкість гірських порід і штучних кам'яних матеріалів зростає, якщо збільшується у їхньому складі вміст аморфної фази і зменшуються розміри кристалів. Для бетонів і розчинів позитивне значення мають збільшення вмісту цементного каменю, зменшення крупності заповнювача. Встановлено, що при значних дозах опромінення міцність бетону на стиск знижується у 4 рази, а на розтяг більш ніж у 2 рази.

Допустима інтенсивність опромінення бетонів (10^{19} нейтр-см⁻²) залежить від виду крупного заповнювача,:

| | |
|---|----------|
| Граніт, діорит, сієніт, габбро, лабрадорити | 2...5 |
| Дуніти, базальт, діабаз, андезит, олівініт | 5...15 |
| Серпентиніт | 10...50 |
| Вапняк | 10 |
| Магнетит, гематит | 10...100 |
| Хроміт | 200 |

Радіоактивність будівельних матеріалів характеризується вмістом в них атомів хімічних елементів, здатних до радіоактивного розпаду (радіонуклідів ($A_{\text{эф}}$), Бк/кг).

Для вихідної сировини і готових будівельних матеріалів і виробів характерна природна радіоактивність. Вона зумовлена вмістом у матеріалах природних радіонуклідів: радію-226, торію-232, калію-40. Основною характеристикою радіоактивності будівельних матеріалів є *ефективна питома активність природних радіонуклідів* ($A_{\text{эф}}$) (відношення активності радіонуклідів у зразку до маси зразка, Бк/кг). Її величину визначають за формулою:

$$A_{\text{эф}} = A_{Ra} + 1,31A_{Th} + 0,085A_K \quad (5.50)$$

де A_{Ra} , A_{Th} , A_K – питомі активності відповідно радію-226, торію-232 та калію-40.

За величиною ефективної питомої активності радіонуклідів будівельні матеріали поділяють на класи, для яких встановлено можливі галузі використання (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Класи матеріалів за A_{ef}

| Ефективна питома активність (A_{ef}), Бк/кг | Клас матеріалу | Область застосування |
|--|----------------|--|
| До 370 | I | Всі види будівництва |
| Від 370 до 740 | II | Дорожнє будівництво в межах населених пунктів та зон перспективної забудови, будівництво виробничих споруд |
| Від 740 до 1500 | III | Дорожнє будівництво поза населеними пунктами |
| Від 1500 до 4000 | IV | Питання про будівництво вирішується за узгодженням з Держкомсанепіднаглядом |

5.3. Хімічні властивості

До групи хімічних входять властивості матеріалів, що характеризують їх здатність до хімічних перетворень під впливом речовин, що знаходяться з ними у безпосередньому контакті.

Здатність матеріалів не руйнуватися в хімічно агресивних середовищах характеризує їх хімічну стійкість. *Корозія* (від лат. "corrosio" – роз'їдання) – руйнування матеріалів під впливом агресивного середовища. За ступенем впливу на будівельні конструкції середовища поділяють на неагресивні (Н), слабоагресивні (Сл), середньоагресивні (Ср) і сильноагресивні (Си). Критеріями агресивності середовища до тих або інших матеріалів є зниження їх міцності і зовнішні прояви ознак корозії при експлуатації конструкцій протягом одного року.

Розрізняють газоподібні, рідкі та тверді агресивні середовища. Залежно від виду і концентрації газоповітряні середовища умовно поділяють на чотири групи: А, В, С і D. Зі збільшенням розчинності газів у воді, підвищенням температури і вологості агресивність газоповітряних середовищ зростає. Наприклад, якщо при відносній вологості $W < 60\%$ середовище групи С відносно бетону і азбестоцементу є слабоагресивним, то при

$W=61\ldots 75\%$ воно стає середньо-, а при $W>75\%$ – сильноагресивним.

Під впливом кисню або озону розвивається окислювальна деструкція полімерів. Цьому сприяє також світло, вологість, температура. Зміни, які при цьому відбуваються, називають *старінням полімерів*.

Ступінь агресивного впливу рідких середовищ визначається концентрацією агресивних речовин, температурою, тиском або швидкістю руху рідини поблизу поверхні матеріалу. До агресивних речовин, розчинених у воді, належать кислоти, їдкі луги, деякі солі. Зокрема, для цементних бетонів агресивний вплив води залежить в основному від концентрації іонів водню (рН), вмісту вільної вуглекислоти, магнезіальних солей та сульфатів.

Загальний вміст солей в річкових водах не перевищує $0,3\ldots 0,5$ г/л. Грунтові та підземні природні води містять підвищену кількість мінеральних солей та інших домішок. Морська (океанська) вода може містити до 35 мг/л солей, з них до 70% хлориду натрію, близько 11% сульфатів магнію, кальцію, калію.

Стійкість матеріалів до лужних і кислотних розчинів залежить від їх складу і структури. Неметалеві кислотостійкі матеріали за хімічним складом представлені переважно кислотними, лугостійкі – основними оксидами. Наприклад, силікатні матеріали (скло, кварцит, азбест та ін.), що містять, в основному, оксид кремнію, стійкі до дії кислот, але здатні взаємодіяти з лугами, а магнезит, вапняк, мармур, до складу яких входить переважно оксид кальцію або магнію, лугостійкі, але руйнуються під дією кислот.

До найбільш хімічно стійких належать полімерні матеріали. Разом з тим, ряд з них за певних умов також піддаються хімічній деструкції. Порівняно легко розкладаються у гарячій воді, кислотах та лугах гетероланцюгові полімери, що містять у головному ланцюзі атоми кисню, азоту, сірки (поліаміди, тіокколи, силоксани, поліефіри та ін.). Легко реагують з кислотами полімери, структура яких характеризується подвійними зв'язками, наприклад, деякі види синтетичних каучуків та полівінілацетат.

Для металевих сплавів при одночасній дії циклічно змінних навантажень і зовнішнього корозійного середовища характерна *корозійна втома*. Критерієм корозійної втоми є максимальне механічне напруження, при якому після встановленого числа циклів змінного навантаження в заданих умовах матеріал ще не руйнується повністю (умовна границя корозійної втоми). Опір корозійній втомі підвищують нанесенням на метали гальванічних, полімерних та ін. захисних покриттів, обробкою наклепом і загартовуванням, легуванням.

Серйозні пошкодження для різних матеріалів можливі при впливі біологічних факторів (*біокорозія*). Наприклад, інтенсивну біокорозію бетону викликають денітрифікуючі, уролітичні та інші бактерії. Денітрифікуючі бактерії окислюють сірчані сполуки, наявні в стічних водах спочатку до сірководню, а потім до сірчаної кислоти. Уролітичні бактерії діють, головним чином, на сечовину, гідролізуючи її. При цьому виділяються аміак та вуглекислота.

Бактерії, що утворюють кислоти, викликають активну корозію також ряду металів і сплавів.

Основні біологічні фактори, що впливають на деревину – гриби. Гриби виділяють особливий фермент – цитазу, що перетворює нерозчинну у воді целюлозу ($C_6H_{10}O_5$)_n у розчинну глюкозу ($C_6H_{12}O_6$)_n.

До твердих агресивних середовищ, що впливають на матеріали, належать солі, аерозолі, пил. Ступінь їх агресивного впливу визначається дисперсністю, розчинністю у воді, гігроскопічністю.

Стійкість матеріалів до хімічної корозії підвищують, збільшуючи їх густину, підбираючи хіміко-мінералогічний склад і регулюючи структуру, вводячи спеціальні речовини, що сповільнюють корозійні процеси (*інгібітори*), застосовуючи різні захисні покриття.

До хімічних властивостей матеріалів належить їх *токсичність* (від грецьк. *toxicon* – отрута) – здатність до шкідливого впливу на живий організм, зумовлену наявністю отруйних речовин – токсикантів. Токсичність будівельних матеріалів оцінюють шляхом порівняння їх складу з гранично допустимими кон-

центраціями (ГДК) токсичних речовин, що містяться в них і виділяються у навколишнє середовище.

Основним можливим джерелом токсичних речовин у житлових будинках є деякі полімерні матеріали, наприклад, у разі незавершеності процесів полімеризації або старіння і деструкції під впливом експлуатаційних факторів. Матеріали, що застосовуються в будівництві, повинні відповідати вимогам екологічної безпеки, володіти задовільними санітарно-гігієнічними показниками, встановленими у нормативних документах.

6. Природні кам'яні матеріали

Природні кам'яні матеріали є найдавнішими будівельними матеріалами, що знаходять різноманітне застосування в сучасній будівельній практиці.

До них належать матеріали, які отримують з гірських порід без істотної зміни їх складу і структури.

Гірські породи – це природні мінеральні агрегати які утворюють самостійні геологічні тіла, що складають земну кору. Термін “гірські породи” введений у 1798 р. російським мінералогом В.М. Севергіним, який класифікував їх на прості, або мономінеральні, що складаються з одного мінералу (кварцовий пісок, вапняк, яшма та ін.), і складні або полімінеральні, що складаються з декількох мінералів (граніти, порфіри, базальти, сієніти і ін.). Наука, що вивчає мінералогічний і хімічний склад, структуру, поширення, класифікацію та умови утворення гірських порід, називається *петрографією* (грец. petros – камінь і gropho – пишу).

6.1. Види і властивості мінералів

Мінерали (від лат. minerale – руда) – природні тіла з певним хімічним складом і кристалічною структурою. За хімічним складом мінерали поділяють на дев'ять класів: силікати, карбонати, оксиди і гідроксиди, сульфіди, сульфати, галоїди, фосфати, вольфраміти, самородні елементи.

Як мінерали, що складають гірські породи, і застосовуються у виробництві природних і штучних будівельних матеріалів, практичне значення мають переважно силікати, карбонати, сульфати і оксиди.

Структура і властивості мінералів. Найпоширенішими в природі мінералами є *силікати*. Виділяють підгрупи мінералів – силікатів, що мають певну спільність складу і будови: польові шпати, піроксени, амфіболи, глинисті мінерали і ін.

Сучасна класифікація силікатів побудована за типами їх кристалохімічних структур, які знаходяться в тісному зв'язку з

хімічним складом мінералів, і визначають їх найважливіші фізичні властивості.

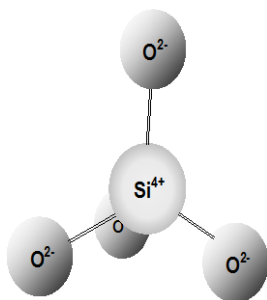


Рис. 6.1. Кремнекисневий тетраедр

тетраедрів і приєднання іонів інших елементів, що входять до складу силікатів. Кремнекисневі тетраедри можуть бути відокремлені один від одного або з'єднуватися за допомогою загальних кисневих іонів, що призводить до появи різних за струк-

У мінералах-силікатах кожен іон кремнію Si^{4+} пов'язаний з чотирма іонами кисню. Основною структурною одиницею кристалічної решітки силікатів є *кремнекисневий тетраедр* ($[\text{SiO}_4]^{4-}$), в вершинах якого розташовуються іони кисню O^{2-} , а в центрі – іон кремнію Si^{4+} (рис. 6.1).

Він володіє чотирма вільними валентними зв'язками, чим і визначаються різні способи сполучення тетраедрів і, відповідно, за властивостями (рис. 6.2) мінералів.

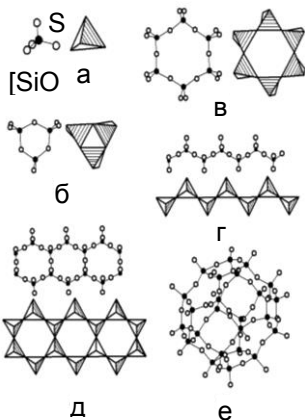


Рис. 6.2. Типи структур силікатів:
а, б – ізольована (острівна);
в – кільцева; г – ланцюгова;
д – стрічкова; е – каркасна

Острівні силікати представлені поодинокими або здвоєними кремнекисневими тетраедрами, що утримуються катіонами Mg , Ca та ін. *Кільцеві силікати* складаються з груп, що включають по 3, 4 і 6 тетраедрів, зв'язаних у кільця. У структурі *ланцюгових* і *стрічкових силікатів* кремнекисневі тетраедри з'єднані відповідно або в безперервні ланцюжки з радикалом $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$, або у здвоєні ланцюжки або

стрічки з радикалом $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$. Кристалічна структура *листових*

силікатів має форму стрічок, з'єднаних в один безперервний шар – лист. *Каркасні силікати* відрізняються тривимірним зчепленням кремнекислотних тетраедрів. У цьому випадку кожен іон кисню належить одночасно двом тетраедрам. Зчеплення тетраедрів відбувається через всі чотири вершини. Характерною особливістю крем-некислотних тетраедрів є спроможність іона Si частково замінюватися іоном Al з появою у кристалічній решітці алюмокисневих тетраедрів $[\text{AlO}_4]^{4-}$ і утворенням *каркасних алюмосилікатів*. Така властивість хімічних елементів замінювати один одного в кристалічних структурах, не порушуючи їх будови, називається *ізоморфізмом*.

Фізико-механічні властивості мінералів класифікуються на три основні групи: морфологічні, оптичні, механічні. Морфологічні властивості визначаються зовнішньою формою мінералів. До оптичних властивостей відносяться колір, прозорість, блиск; до механічних – твердість, ступінь спайності, вид зламу і ін.

Форма – властивість мінералів, за яким їх можна поділити на види або на т.зв. габітусні типи (рис. 6.3.).

Колір відображає характер взаємодії світлових хвиль зі структурними елементами, що входять до складу кристалічної структури мінералів. Це властивість, значною мірою зумовлюється їх хімічним складом, а також наявністю механічних домішок, дефектів структури, мікротріщин і рядом інших факторів.

Блиск – властивість мінералу відбивати від своєї поверхні частину світлових променів. Числове значення відбивної здатності називається показником відбиття, значення якого завжди менше одиниці.

Прозорість мінералів тісно пов'язана з блиском і характеризує здатність пропускати світло у видимому спектрі. Залежно від коефіцієнта поглинання світла всі мінерали умовно можна розділити на три групи: прозорі (кварц, алмаз), напівпрозорі (гіпс, гематит) і непрозорі (графіт).

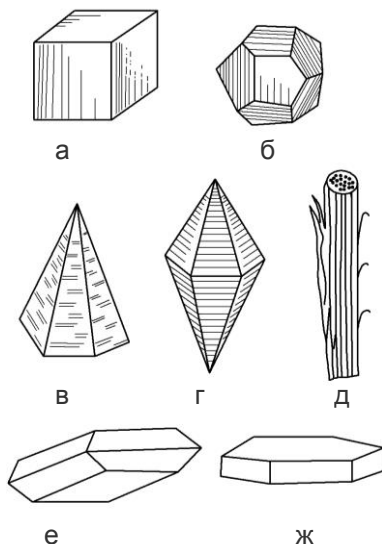


Рис. 6.3. Різновидності форм (габітусні типи) мінералів: а, б – ізометричний тип (пірит і гранат); в, г, д – продовгуватий тип (корунд, кварц, азбест); е, ж – сплюснутий тип (гіпс, мусковіт)

Твердість мінералів – це ступінь їх опору зовнішньому механічному впливу, здатність протистояти проникненню в них інших, більш твердих тіл. Існує кілька способів визначення твердості, серед яких найбільш розповсюдженими і доступними є визначення твердості за допомогою склерометра і шкали Мооса. Для тонкої інструментальної оцінки твердості (мікротвердості) в лабораторних умовах застосовують різні типи *склерометрів* або *твердомірів*. Вони дозволяють визначити твердість мінералів при вдавлюванні певним навантаженням у відшліфовану поверхню або на рівну грань кристалу алмазної або сталевий чотиригранної піраміди, загостреної під певним кутом. Величина вм'ятини, утворена при цьому на поверхні мінералу, дає можливість розрахувати твердість T :

$$T = 2 \sin \frac{\alpha P}{2d^2}, \quad (6.1)$$

де α – кут між протилежними гранями алмазної (стальної) піраміди;

P – величина навантаження;

d – діагональ вм'ятини.

Значення твердості для деяких мінералів складають, МПа: тальк – 25, графіт – 100, гіпс – 360, апатит – 5300, кварц – 11200, алмаз – 100600.

Відносна твердість мінералів найчастіше визначається за допомогою наближеного метода за шкалою Мооса. Порядковий номер мінералу означає його відносну твердість (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Шкала Мооса для визначення твердості мінералів

| Відносна твердість | Мінерал-еталон | Основні показники | Групи мінералів за твердістю |
|--------------------|----------------|--|------------------------------|
| 1 | Тальк | Залишає слід на папері, дереві, шкірі | М'які |
| 2 | Гіпс | Креслиться нігтем | |
| 3 | Кальцит | Легко креслиться ножом або мідним дротом | Середньої твердості |
| 4 | Флюорит | Креслиться ножом під натиском | |
| 5 | Апатит | Насилу дряпається ножом | |
| 6 | Ортоклаз | Слабо дряпає скло при натиску, ножом не дряпається | Тверді |
| 7 | Кварц | Легко дряпається скло | |
| 8 | Топаз | Ріже скло | Дуже тверді |
| 9 | Корунд | Ріже скло при несильному натиску | |
| 10 | Алмаз | Легко ріже скло, дряпає і креслить усі інші мінерали | |

Спайність – здатність мінералів розколюватися при ударі за певними напрямками з утворенням гладких поверхонь різно-

го ступеня дзеркальності – площин спайності. Вона залежить від внутрішньої структури кристалічної речовини і не пов'язана з його зовнішньою формою. Залежно від ступеня і характеру розколу і дзеркальності, характерних при подрібненні мінералів, розрізняють різні ступені спайності.

Досить досконала спаяність утворюється коли мінерал розщеплюється на найтонші пластинки; досконала, якщо при розколі мінералу утворюються уламки, обмежені правильними площинами з дзеркально-гладкою поверхнею; середня, коли на уламках мінералу чітко видно як площини спайності, так і нерівні злами; недосконала (або досить недосконала), при якій площини спайності майже не видно, а злам уламків нерівний або мінерал розколюється по невизначеним напрямкам. Спайність частіше відноситься до негативних ознак гірських порід як будівельних матеріалів. При досконалій спайності знижуються міцність і стійкість, як самого мінералу, так і гірської породи, що містить цей мінерал, утруднюється технологічна обробка.

Основні породоутворюючі мінерали. З багатьох відомих мінералів тільки близько 50 беруть участь в утворенні гірських порід. Процентне співвідношення породоутворюючих мінералів в складі гірських порід може бути найрізноманітнішим. Так, наприклад, основними мінералами граніту є польові шпати (до 60%), кварц (до 40%), слюда, рогова обманка і авгіт (разом до 10%); ангідрит майже повністю складається з однойменного мінералу. До числа найголовніших породоутворюючих мінералів відносяться польові шпати, кварц, слюди, залізисто-магнезіальні силікати, сульфати, карбонати.

Польові шпати – велика і важлива в промисловому відношенні група силікатів, що є основними породоутворюючими мінералами більшості вивержених (граніти, діорити, габро, лабрадорити), а також багатьох метаморфічних (гнейси та ін.) порід. За хімічним складом польові шпати є алюмосилікати натрію, калію і кальцію.

Ортоклаз – калієвий польовий шпат $K[AlSi_3O_8]$ рожево-червоного кольору, який має дві площини спайності, розташовані під прямим кутом один до одного. Різновидом калієвих польових шпатів є *мікроклін*. Це мінерал білого, жовтого або

червоного кольору, що має найчастіше кристали призматичної форми. Ортоклаз і мікроклін можуть заміщати один одного в породах або ж бути присутніми одночасно.

Плагіоклази – ряд натрієво-кальцієвих алюмосилікатів від білого до темно-сірого кольору. Мінерали, що входять в цей ряд, являють собою ізоморфні суміші альбіту $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ і анортиту $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$.

Кварц SiO_2 – найчисленніший представник класу оксидів і гідроксидів. Зустрічається у вигляді трьох головних модифікацій: α -кварц, тридиміт і кристобаліт. Найбільш вивченим є α -кварц (його зазвичай називають просто кварцом). Він стійкий при температурі нижче 573°C . *Тридиміт* стійкий в температурному інтервалі від 870 до 1470°C , *кристобаліт* утворюється при нагріванні тридиміта вище 1470°C . Температурна модифікація β -кристобаліту стає метастабільною при охолодженні до 268°C , коли він переходить у низькотемпературну модифікацію – α -кристобаліт. Властивості цих модифікацій залежать від щільності упаковки іонів кисню в кремнекисневих каркасах. α -Кварц значно щільніший, ніж тридиміт і кристобаліт і твердіший, ніж останні. У прямій залежності від структури знаходяться оптичні властивості різновидів кварцу. Звичайний колір кварцу – молочно-білий або сірий. Прозору кристалічну різновидність кварцу називають *гірським кришталем*, чорну – *морионом*, фіолетову – *аметистом*. Кварц є хімічно стійким мінералом і накопичується у вигляді потужних осадових відкладень (піски, піщаники). Він входить до складу гранітів, кварцитів, пісковиків, діоритів і ін.

Слюди – група мінералів, що представляють собою алюмосилікати шаруватої структури мають здатність розщеплюватися на найтонші пластинки, що відрізняє їх від інших мінералів. Слюди входять до складу багатьох вивержених, осадових і метаморфічних порід. Найбільш поширені два види слюди: біотит – чорна залізисто-магнезійна слюда з густиною $3,0...3,3 \text{ г/см}^3$ і мусковіт – прозора калієва слюда з густиною $2,77...3,10 \text{ г/см}^3$. При вивітрюванні слюди розшаровуються, знижуючи тим самим міцність гірських порід і прискорюючи їх руйнування.

Гідрослюди – слюдоподібні мінерали, що містять значну кількість хімічно зв'язаної води. Вони є результатом вивітрювання мусковіту, біотиту і інших мінералів групи слюд і розглядаються як проміжні сполуки між слюдами і глинистими мінералами шаруватої структури. Серед цих мінералів найбільше практичне значення має *вермикуліт*. Він має низьку твердість (1...1,5) і густину (2,4...2,7 г/см³), досконалу спайність і здатний розділятися на тонкі гнучкі непружні пластинки. При температурі близько 1000° С, молекулярна вода, що входить до складу вермикуліту перетворюється в пар з утворенням внутрішнього тиску, під впливом якого відбувається розшарування шаруватих пакетів і їх розділ. Утворення величезної кількості повітряних прошарків в кристалічній решітці супроводжується сильним (в 15...25 разів) збільшенням об'єму спученого вермикуліту і зменшенням його середньої густини до 100...300 кг/м³. Спучений вермикуліт є хорошим теплоізоляційним і звукопоглинальним матеріалом.

Залізисто-магнезіальні силікати – група, що входить в клас силікатів темнозабарвлених мінералів, які є складовою частиною основних і ультраосновних вивержених порід – габро, діабазів, базальтів. Ці мінерали відрізняє підвищена дійсна густина (3,20...4,35 г/см³), а також висока ударна в'язкість, завдяки чому породи, що містять їх, мають меншу крихкість, твердість – 5.5...7; колір – від темно-зеленого до чорного залежно від наявності заліза в їх складі. Найбільш поширені мінерали цієї групи: *піроксени*, *амфіболи*, *олівін*.

Основою структури *сульфатів* є тетраедричні аніонні групи (SO₄)²⁻, які, зв'язуючись одна з одною за допомогою різних катіонів, молекул води і ін., утворюють різноманітні острівні, каркасні, ланцюгові, шаруваті структури. Сульфати характеризуються невисокою твердістю і міцністю, високою спайністю, світлим забарвленням.

Гіпс CaSO₄·2H₂O – кристалічний мінерал, зазвичай з якого складаються в природі мармуроподібні скупчення гіпсових порід. Він має білий колір з різноманітними відтінками, скляний, іноді матовий блиск, малу твердість (1,5...2), низьку густину (2,3 г/см³), досить досконалу спайність і відрізняється крихкістю. Максимально розчинний у воді при температурі 37...38° С, з пі-

двищенням температури розчинність гіпсу зменшується. У генетичному відношенні гіпс відноситься до типових хімічних осадків і утворює гірську породу - гіпсовий камінь. Разом з ангідритом широко використовується для отримання в'язучих речовин.

Ангідрит CaSO_4 – безводний і твердіший різновид гіпсу, що зовні нагадує мармур. Є кристалічним мінералом блакитно-білого кольору зі скляним блиском, має твердість 3...3,5, густину близько 3 г/см³. Легко приєднує в природних умовах воду, переходячи в гіпс з великим (до 30%) збільшенням об'єму. Є породоутворюючим мінералом в породах із однойменною назвою.

Кальцит CaCO_3 – характерний представник класу карбонатів, один з найбільш поширених мінералів в земній корі. Зустрічається у вигляді кристалів різної форми, твердість близько 3, густина – 2,6...2,85 г/см³. Кальцит слабо розчинний у воді, під впливом вуглекислоти переходить в бікарбонат кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, який розчиняється у воді приблизно в 100 разів легше, ніж сам кальцит. Тому породи, що містять кальцит, швидко руйнуються при контакті з водою, насиченою вуглекислотою. Входить до складу вапняків, мармурів, травертинів та ін.

Магnezит MgCO_3 – мінерал, близький за властивостями до кальциту, але значно рідше зустрічається в природі. Твердість його 3,5...4, дійсна густина 3,0 г/см³. У природі магнезит зазвичай зустрічається у вигляді суцільних мармуровидних і щільних мас, які мають велике промислове значення, особливо при виробництві вогнетривких виробів. Складає гірську породу з ідентичною назвою.

Доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – карбонат сірувато-білого кольору з різними відтінками, за властивостями займає проміжне положення між кальцитом і магнезитом. Доломіт широко поширений в природі як породоутворюючий компонент однойменних гірських порід і доломітизованих вапняків.

6.2. Гірські породи

Класифікація гірських порід. Залежно від умов утворення гірські породи поділяють на три групи: вивержені або магматичні (первинні), осадові (вторинні) і метаморфічні (видозмінені). У своїй основі всі групи гірських порід утворилися з магми – складного силікатного розплаву, який виникає в земній корі в умовах високої температури.

Вивержені(магматичні) гірські породи утворилися безпосередньо з магми в результаті її охолодження і застигання і складають біля 90% земної кори. Залежно від умов охолодження магми серед вивержених порід розрізняють глибинні, або інтрузивні і виливні, або ефузивні.

Глибинні (інтрузивні) породи виникли в результаті поступового охолодження високотемпературної магми в надрах земної кори при високому тиску. У цих умовах всі складові частини магми встигли викристалізуватися, а самі кристали досягли значних розмірів, завдяки чому з них утворилися щільні породи з повнокристалічною структурою (граніти, габро, діорити і ін.), що залягають, як правило, великими масивами .

Виливні (ефузивні) породи сформувалися в верхніх шарах земної кори внаслідок вулканічного виверження магми і в умовах її швидкого охолодження при низькому тиску. Кожній глибинній гірській породі відповідає виливна, яка утворилася з тієї ж магми, що і глибинна, внаслідок чого хімічний склад їх близький.

У хімічному складі вивержених гірських порід найбільше значення має кремнезем SiO_2 . За ним йдуть глинозем (Al_2O_3), оксид магнію (MgO), оксиди заліза, натрію, калію та інших елементів. З мінералів переважають кварц і силікати (польові шпати, піроксени, амфіболи, слюди та ін.). Залежно від вмісту кремнезему вивержені породи класифікують на кислі, середні, основні і ультраосновні (табл. 6.2).

Ця класифікація має велике практичне значення з точки зору виявлення закономірностей зміни властивостей вивержених порід залежно від вмісту в них кремнезему. Так, зі зменшенням його вмісту збільшується щільність порід, знижується

їх температура плавлення, змінюється забарвлення від світлого до темного, полегшується обробка каменю. При високому вмісті кремнезему у вигляді зерен кварцу механічна обробка каменю утруднюється.

Таблиця 6.2

Класифікація вивержених горських порід за
вмістом кремнезему

| Хімічна назва порід | Вміст SiO ₂ , % | Види порід | | |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| | | глибинні | виливні (аналоги глибинних) | |
| | | | давні | молоді |
| Кислі | Більше 65 | Граніт | Кварцовий порфір, вулканічний туф | Ліпарит |
| Середні | 52...65 | Сієніт, діорит | Ортоклазовий порфір, порфірит | Трахіт, андезит |
| Основні | 40...52 | Габро | Діабаз | Базальт |
| Ультра- основні | Менше 40 | Піроксеніт, перидотит, дуніт | — | Пікрит |

Осадові гірські породи зобов'язані своїм походженням екзогенним (зовнішнім) процесам і являються продуктами руйнування і перевідкладення вивержених і метаморфічних гірських порід. Цей вид гірських порід складає самі верхні шари літосфери, покриваючи своєрідним чохлам породи магматичної і метаморфічної груп. У загальному обсязі земної кори вони складають всього 1%, займаючи при цьому близько 70...75% всієї її площі. Потужність товщі осадових порід коливається в дуже широких межах – в одних місцях вона дуже мала, в інших обчислюється кілометрами. Так, наприклад, товща осадових утворень на дні Чорного моря досягає 14000 м.

Залежно від умов утворення розрізняють осадові породи механічного, хімічного і органічного походження. Загальна їх особливість – шаруватість залягання, пов'язана з періодичною зміною умов утворення.

Породи механічного походження відкладалися в водоймах або на поверхні землі в результаті руйнування вивержених порід

і їх подальшого перевідкладання. Вони діляться на пухкі і зцементовані відкладення. Пухкі (уламкові) відкладення можуть бути кутастими (щебінь, пісок, глина та ін.) або окатаними (валуни, галька, гравій). Зцементовані відкладення сформувалися в результаті цементації пухких порід. До найбільш характерних представників зцементованих відкладень належать: піщаник (з кварцових пісків, зв'язаних кременистим або вапняковим цементом), брекчія (із зцементованого щебеню), конгломерат (із зцементованої гальки).

Породи хімічного походження виникли в процесі висихання озер і заток, що відокремилися від морських басейнів, в результаті випадання в осад різних сполук, утворених при проходженні хімічних реакцій. До них відносяться: гіпсовий камінь, травертин, доломіт, ангідрит та ін. Загальна особливість таких порід – порівняно підвищена розчинність у воді, тріщинуватість, пористість.

Породи органічного походження (органогенні) утворилися в результаті життєдіяльності рослинних і тваринних організмів. До них належать: вапняк (ракушняк), діатоміт, трепел, крейда та ін.

Метаморфічні гірські породи утворилися шляхом перетворення вивержених і осадових гірських порід в новий вид каменю під дією геологічних процесів, які супроводжувалися значним тиском і підвищеними температурами. В загальному об'ємі земної кори вони складають 4%. Метаморфічні зміни можуть бути настільки сильними, що змінюється не тільки зовнішній вид породи, але і її структура, мінералогічний і хімічний склад. Повна або часткова перекристалізація порід часто приводить до появи нових мінералів. Серед метаморфічних порід розрізняють масивні (зернисті) породи (кварцити, мармури) і сланцеві (гнейси, сланці). Гнейси відносяться до метаморфічних вивержених порід, а кварцити, мармури і сланці – до метаморфічних осадових.

Структура і властивості гірських порід. Структура гірської породи обумовлена розміром, формою і взаємним розташуванням її складових частин. Структури бувають кристалічні,

зернисто-кристалічні, порфірові, уламкові, склуваті, оолітові та ін.

Породи з кристалічною або зернисто-кристалічною структурою складені з окремих кристалів або кристалічних зерен відповідно.

Кристалічну структуру мають кварцити, мармур, зернисто-кристалічну – граніти, сієніти.

В породах кристалічної або зернисто-кристалічної структури кристали або зерна зростаються безпосередньо, без будь-якої зв'язуючої речовини.

В породах *порфірової* структури (наприклад, у порфірів) окремі кристали різних розмірів з'єднані між собою значною кількістю щільної, тонкозернистої або склуватої речовини. Кристалічні породи, близькі за структурою з порфіром, називаються порфіровидними.

Породи *уламкової* структури складаються з уламків різних гірських порід. Залежно від крупності уламків, що утворюють породу, розрізняють грубоуламкові і дрібноуламкові структури.

Склувата структура характерна для порід, які складаються, головним чином, із аморфної склуватої речовини (обсидіан, базальт та ін.).

Оолітова структура зустрічається в осадових породах, які зберегли у своєму складі залишки дрібних організмів, наприклад, у вапняків-ракушняків (черепашників).

Крім поняття “структура” в петрографії застосовується термін *текстура*, що характеризує взаємне відносне розміщення складових частин породи в просторі. Текстури підрозділяються на масивні, лінійно-паралельні, смугасті, шаруваті, пористі. Текстура істотно впливає на довговічність і декоративні якості гірських порід.

6.3. Основні властивості гірських порід

Область використання природного каменю визначається його фізико-механічними властивостями, зумовленими особливостями утворення, хіміко-мінералогічним складом, структурою

і текстурою. Значення показників основних базових властивостей ряду будівельних гірських порід наведені в табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Основні фізико-механічні властивості
деяких гірських порід

| Порода | Середня густина, кг/м ³ | Границя міцності при стиску, МПа | Водопоглинання, % | Стираність, г/см ² |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| Граніт | 2500...2700 | 100...250 | 0,1...1 | 0,1...0,5 |
| Базальт | 2200...3000 | 200...300 | 0,01...0,2 | 0,4...1 |
| Вапняки щільні | 1800...2700 | 3,5...200 | 0,5...30 | 2...5 |
| Вапняки пористі | 900...2000 | 0,4...20 | 6...40 | — |
| Піщаники | 1900...2800 | 10...200 | 0,2...2,5 | 0,1...2 |
| Гнейси | 2400...2800 | 50...240 | 0,1...1 | — |
| Кварцити | 2500...2700 | 120...400 | 0,01...0,2 | 0,1...3 |

При перевазі в породах скла міцність їх знижується, вони більш схильні до впливу температурних змін. Більш високою міцністю володіють дрібнозернисті породи, складені із зерен неправильної, зазубреної форми.

В гірських породах, особливо осадових, зустрічаються слабкі різновиди, що містяться у вигляді окремих шарів або прошарків. Однорідність міцнісних властивостей породи є найважливішим показником їх якості.

При виборі виду каменю істотне значення має його середня густина, яка для гірських порід певного мінерального складу і структури служить непрямою характеристикою їх міцності і довговічності. У міру збільшення основності порід—відношення процентного вмісту основних оксидів до кислотних, густина порід зазвичай зростає.

Морозостійкість більшості порід може бути визначена за водопоглинанням. Водопоглинання щільних магматичних порід, що не зазнали процесів вивітрювання, зазвичай не перевищує 0,7%, для осадових порід досягає 10% і більше.

У малопористих різновидів мономінеральних порід значення показників міцності, густини, пружності і деяких інших властивостей наближаються до величин показників тих же властивостей породоутворюючого мінералу. Зі збільшенням пористості, а також з появою нещільностей в контактах і деяких інших структурних дефектів, що неминуче виникають при формуванні гірських порід, їх пружні та міцнісні властивості суттєво знижуються.

Властивості полімінеральних порід в першу чергу зумовлені впливом кількісно переважаючого мінералу. Наприклад, у гранітів, зі збільшенням вмісту кварцу, що має дуже високу границю міцності при стиску, підвищується механічна міцність. Збільшення вмісту польових шпатів, міцність яких приблизно на порядок менше міцності кварцу, навпаки, знижує міцність гранітів. Слюда з характерною їй високою спайністю і шаруватою структурою сприяє механічному руйнуванню граніту з появою внутрішніх розколюючих напружень.

Породи, що характеризуються однорідно-кристалічною будовою, мають найбільшу міцність при стиску і незначну пористість і водопоглинання, стійкі до впливу зовнішніх агресивних чинників. При приховано-кристалічній (*афанітовій*) структурі властивості порід близькі до повнокристалічних. Однак при переважанні в породі скловидної фази міцність і довговічність її знижується.

Гладкозернисті породи мають меншу міцність у порівнянні з породами, що містять зерна неправильної зазубреної форми. Дрібнозернисті породи характеризуються більш високою міцністю, ніж грубозернисті. При порфірової структурі породи велике значення має будова, як основної маси, так і вкраплень. Якщо основна маса має мікрокристалічну структуру, а вкраплення складені міцними і стійкими мінералами, породи мають досить високу міцність. При скловидній основній масі і нестійких до вивітрювання вкраплень (слюда, плагіоклаз) стійкість породи невисока.

Шарувата і *гнейсевидна* текстури вивержених і метаморфічних порід також сприяють зниженню міцності, особливо якщо напруження направлені паралельно шаруватості. При наяв-

ності в породі дрібних пустот міцність ще більш знижується, так як це сприяє проникненню води до окремих шарів.

Властивості багатьох осадових полімінеральних порід, що представляють собою агрегати неоднакових за розміром уламків мінералів, обумовлюються як властивостями самих уламків, так і властивостями природної в'язучої речовини, що виконує роль матриці. Найбільш міцними серед таких природних цементів є кварцовий і кремнистий рівномірно-зернисті цементи. Значно поступаються їм по міцності цементи, що складаються з мінеральних зерен різного складу з неоднаковими розмірами частинок, а також глинисті і розчинні сполуки (глина, гіпс та ін.).

Характер пористості в гірських породах може бути різноманітним і мати широкий діапазон значень. Для туфів, наприклад, характерні переважно великі макропори, а для діатомітів – найтонші мікропори. Первинна пористість, що виникла в процесі формування породи, є зазвичай закритою і тонкодисперсною. Вона залежить від характеру упаковки, форми і розміру часток, їх взаємного розташування а також величини початкового тиску. Вторинна пористість, найчастіше відкрита, виникає на більш пізніх стадіях утворення породи при розчиненні або заміщенні в ній окремих мінералів і, особливо, в результаті подальшого вивітрювання.

Як важливий структурний елемент, пори спільно з мінеральними частинками активно беруть участь у формуванні властивостей гірських порід. Встановлено, що при пористості менше 1%, пружні та міцнісні властивості мінералів і гірських порід визначаються в основному їх мінеральним складом. При збільшенні пористості значення цих властивостей зменшуються відповідно до емпіричної залежності:

$$\lg \frac{P}{P_0} = a\Pi_2 - b\Pi_1 \quad (6.2)$$

де P і P_0 – властивості каменю відповідно з порами і без пор;

Π_1 і Π_2 – значення первинної і вторинної пористості. За ступенем пористості гірські породи діляться на три групи: з низькою ($\Pi < 5\%$), середньою ($\Pi = 5 \dots 20\%$) та високою пористістю ($\Pi > 20\%$).

Як вже зазначалося, найбільш високу пористість мають деякі осадові породи, зокрема туфи. Магматичні породи зазвичай є низькопористими, за винятком сильно вивітрених.

Підвищення міцності при зменшенні пористості пояснюється тим, що збільшується площа контакту між зернами, що складають породу. Наприклад, міцність вапняків зростає з 5 до 180 МПа при зменшенні пористості з 40 до 2%. Загальний характер впливу пористості на механічні властивості порід наведено на рис. 6.4.

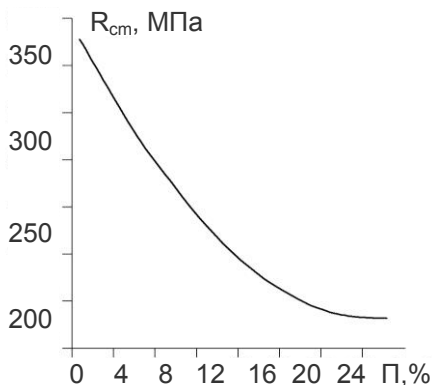


Рис. 6.4. Зв'язок між міцністю та пористістю порід

При використанні гірської породи в якості облицювального каменю, важливе значення має її декоративність. Як облицювальні застосовують камені світлого забарвлення (рожеві, червоні і сірі граніти, білі і кольорові мармури) і темнозабарвлені породи (діорити, базальти, чорні мармури). Колір гірської породи визначається кольором що мають її мінерали. Глибинні породи найчастіше пофарбовані в червоні, сірі і рожеві кольори, які залежать від кольору кількісно переважаючого польового шпату.

Найбільше практичне значення має ідіохроматичне забарвлення, обумовлена хромофорами, якими можуть бути як осно-

вні іони мінералів, так і ізоморфні домішки. Найголовнішими хромофорами є титан, ванадій, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь. Причому головна роль належить залізу в формі іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , потім титану, марганцю і хрому. Набагато рідше забарвлення мінералів пов'язано з присутністю нікелю, міді, ванадію, кобальту.

Важливе значення для визначення декоративних властивостей каменю має також і стійкість забарвлення, яка може дуже істотно змінюватися. Як правило, вивержені породи мають досить стійке забарвлення, повільно піддаються змінам під впливом процесів вивітрювання. Менш стійким є забарвлення осадових і метаморфічних порід, яке іноді порівняно швидко зникає на відкритому повітрі.

Для природних кам'яних матеріалів істотне значення має їх здатність оброблятися. Гірські породи, що володіють високою стійкістю, важче оброблюються. Камені, що володіють крупнокристалічною структурою, сколюючими інструментами обробляються гірше, ніж дрібно кристалічні так як на оброблюваній поверхні можуть утворюватися сколи по гранях кристалів або площинах спайності. Значно ускладнює обробку каменю наявність в ньому включень більш твердих або більш м'яких, ніж основна маса породи.

Довговічність оцінюється тривалістю служби каменю (в роках) до появи ознак руйнування. Залежно від величини цих показників природні кам'яні матеріали класифікують за чотирма групами довговічності (табл. 6.4).

Руйнування каменю в процесі експлуатації може проявлятися в різноманітних формах: лущення поверхні, поява тріщин, розшарування, викришування окремих частинок і фрагментів виробів, поява пластичних деформацій.

Таблиця 6.4

Класифікація гірських порід за довговічністю

| Категорії довговічності | Найменування гірських порід | Довговічність в роках | |
|-------------------------|---|-----------------------|-------------------|
| | | початок руйнування | кінець руйнування |
| Дуже довговічні | Кварцити, дрібнозернисті граніти | 650 | — |
| Довговічні | Крупнозернисті граніти, габро, лабрадорити та ін. | 220...350 | 1500 |
| Відносно довговічні | Білі мармури, щільні вапняки і доломіти | 75...150 | 1200 |
| Недовговічні | Гіпсові камені, ангідрити, пористі вапняки | 20...75 | 100...600 |

Однією з головних причин, що скорочують термін служби каменю, є кліматичний вплив (так зване *фізичне вивітрювання*): переміщення і випаровування вологи з розчиненими в ній речовинами і різкі температурні коливання з переходами через нульову температуру. Негативний вплив на водонасичений камінь надає не стільки значення температури після замерзання, скільки частота переходу через 0°C , тобто чергування циклів замерзання та відтавання. Такий вплив на камінь призводить до розвитку в ньому тріщин, розриву перемичок між окремими порами, ослаблення зв'язку між кристалами, зниження механічної міцності. При цьому основною причиною руйнування є вплив замерзлої води; остання, розширюючись, чинить сильний тиск на стінки пор. В результаті цього ділянки каменю в замкнутому просторі відчувають великі механічні напруження, які можуть призвести до його руйнування.

Хоча температурний коефіцієнт лінійного розширення у природного каменю відносно невисокий, він може руйнуватися внаслідок того, що кристали різних породоутворюючих мінералів мають різні коефіцієнти лінійного термічного розширення. В результаті порода під дією різких температурних

перепадів може покриватися сіткою дрібних тріщин, які сприяють подальшому руйнуванню.

Значний негативний вплив на довговічність каменю надають механічні фактори, серед яких можна виділити ударні впливи, згинальні навантаження, стирання, вплив абразивних частинок.

Важливими є також хімічні фактори, які в ряді випадків можуть різко скоротити термін служби виробів з природного каменю (т.зв. *хімічне вивітрювання*). Так, при недостатній гідроізоляції кам'яних споруд можливий підсос в камінь ґрунтових вод з наступним відкладенням солей, що призводить до виникнення вицвітів і висолів, а іноді і до руйнування недостатньо стійкого каменю. До хімічних факторів, що шкідливо впливають на довговічність каменю, відноситься також значний вміст в атмосфері оксиду SO_3 , що призводить при зволоженні до утворення в камені сірчаноокислих солей, що розширюються при гідратації.

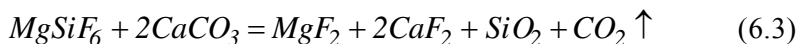
Процес поступового руйнування кам'яних матеріалів в конструкціях будівель і споруд можна запобігти або загальмувати за допомогою різних конструктивних і хімічних методів захисту, що сприяють зниженню впливу перерахованих вище факторів.

Конструктивні методи полягають у забезпеченні гладких або полірованих поверхонь матеріалів, які неспроможні затримувати дощові і талі води і пропускати агресивні середовища всередину кам'яного матеріалу.

Хімічні методи захисту передбачають консервацію каменю шляхом послідовного просочення його верхнього шару речовинами, внаслідок реакції між якими утворюються нерозчинні речовини, що колюматують пори і мікротріщини. До таких методів відносять силікатизацію, флюатування а також модифікацію полімерними сполуками.

Силікатизація полягає в просочуванні верхнього шару каменю розчином рідкого скла, а потім – розчином хлористого кальцію. Утворений в результаті реакції силікат кальцію $CaO \cdot nSiO_2$ є практично нерозчинним.

Процес *флюатування* полягає, в обробці вапняків та інших порід, що містять кальцит, водними розчинами кремнефтористих солей. Ці солі (*флюати*) вступають в хімічні сполуки з розчинними компонентами каменю з утворенням фтористих солей Ca і Mg і кремнезему, нерозчинних у воді, які ушільнюють поверхню каменю і роблять її недоступною для агресивних середовищ. Так, наприклад, при обробці вапнякових порід кремнефтористим магнієм утворюються кремнезем і фтористі солі:



флюат вапняк нерозчинні солі

Флюатування можна застосовувати і для некарбонатних (кислих) порід. З цією метою їх попередньо просочують розчином солі, яка згодом утворює з флюатом захисний шар з нерозчинних у воді сполук.

Можливе використання також водних розчинів і емульсій, полімерних речовин і водополімерних дисперсій. Так, наприклад, для гідрофобізації поверхні і пор каменю застосовують кремнеорганічні рідини (ГКР) а також водний розчин сечовиноформальдегідної смоли. Надійна обробка забезпечується деякими мономерами з подальшою їх термokatалітичною полімеризацією. Даний метод модифікації найбільш ефективний для обробки пористих гірських порід.

Спільне застосування конструктивних та хімічних заходів призводить до суттєвого збільшення довговічності природних кам'яних матеріалів.

7. КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

До керамічних відносяться матеріали, одержані спіканням глин, їх сумішей з мінеральними добавками, оксидів металів та інших тугоплавких сполук. Сучасна кераміка – це великий клас неорганічних матеріалів, вироби з яких знаходять широке застосування в будівництві та в багатьох галузях техніки, включаючи атомну, ракетно-космічну промисловість, радіоелектроніку і ін.

Будівельна кераміка відноситься в основному до традиційної або силікатної кераміки, відомої як промисловий продукт більше 5 тис. років до н.е.

7.1. Склади керамічних мас

Основними вихідними матеріалами для отримання кераміки є глини – осадові породи, що складаються з глинистих мінералів і домішок. До головних глинистих мінералів відносяться мінерали групи каолініту, монтморилоніту і гідролюд. Всі глинисті мінерали відносяться до водних алюмосилікатів з характерною для них шаруватою структурою. Так, кристалічна решітка *каолініту* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) складається з двох шарових плоских пакетів, кожен з яких включає шар кремнекисневих тетраедрів і шар, утворений атомами алюмінію, кисню та гідроксильної групи (рис. 7.1).

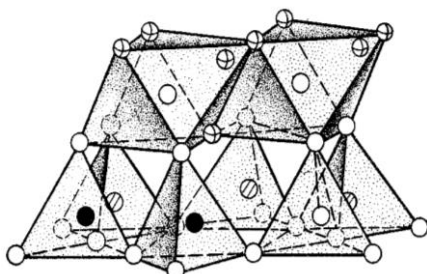


Рис. 7.1. Схематична структура каолініту. Кружки вказують центри тяжіння окремих іонів:

○ — O; ⊙ — OH; ● — Si; ⊗ — Al (Mg)

Розмір частинок каолініту від 1 до 3 мм. *Монтморилоніт* ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) має здатність інтенсивно поглинати велику кількість води, міцно утримувати її і важко віддавати при сушінні. В результаті сильного набухання при зволоженні об'єм монтморилоніту може збільшуватися до 16 разів. *Гідрослюди* ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – продукти багаторічної гідратації слюд. За інтенсивністю зв'язку з водою займають проміжне положення між каолінітом і монтморилонітом. Характерна особливість окремих катіонів – здатність до ізоморфного заміщення. Так Si^{4+} може замінюватися Al^{3+} , а останній – Mg^{2+} .

Каолініт кристалізується у вигляді гексагональних пластинок (рис. 7.2), монтморилоніт і гідрослюди мають менш чітку кристалізацію.

Основні домішки в глинах представлені кварцом, карбонатами, залозистими сполуками, польовим шпатом, органічними включеннями.

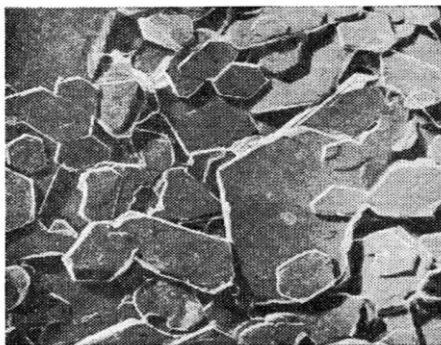


Рис. 7.2. Електронна мікрофотографія каоліну ($\times 17200$)

У природі глини зустрічаються частіше як полімінеральні утворення, що включають два-три глинистих мінерали. З глин, що наближаються до мономінеральних, для отримання керамічних матеріалів застосовують *каоліни*. Нижче наведено середній хімічний склад глин (%): SiO_2 – 58,10; Al_2O_3 – 15,40; Fe_2O_3 – 4,02; FeO – 2,45; MgO – 2,44; CaO – 3,11; K_2O – 3,24; Na_2O – 1,30; H_2O – 5,00; CO_2 – 2,63. В кількості менше одного

відсотка в глини входять домішки оксидів титану, сірки, фосфору та і н. У табл.7.1 наведено класифікацію глинистої сировини, що застосовується для отримання керамічних будівельних матеріалів за найбільш характерними ознаками.

Таблиця 7.1

Класифікація глин для отримання будівельної кераміки

| № | Класифікаційна ознака | Величина | | Види глин |
|---|--|--|--|---|
| 1 | Вміст глинистої речовини (менше 0,005 мм) | Більше 60% 30...60 20...30 5...10 | | Важкі глини глини суглинок супісок |
| 2 | Вміст дисперсних фракцій (менше 10 і 1 мкм) | <10 мкм 1) більше 85% 2) 40...85 3) менше 40% | <1 мкм більше 60% 20...60 менше 20% | 1) тонкодисперсні 2) дисперсні 3) грубодисперсні |
| 3 | Пластичність (число пластичності) | >25 15...25 15...7 >7 | | високопластичні середньопластичні помірнопластичні малопластичні |
| 4 | Здатність до спікання (водопоглинання за масою, %) | <2 від 2 до 5 >5 | | такі, що сильно спікаються такі, що середньо спікаються не спікаються |
| 5 | Вміст $Al_2O_3+TiO_2$, % у прожареному стані | більше 40% 30...40% 15...30% менше 15% | | високоосновні основні напівкислі кислі |
| 6 | Вогнетривкість | >1580° С 1350...1580° С <1350° С | | вогнетривкі тугоплавкі легкоплавкі |

Можливість застосування глин для отримання тих чи інших керамічних виробів визначається їх хімічним і гранулометричним складом (рис. 7.3 і 7.4).

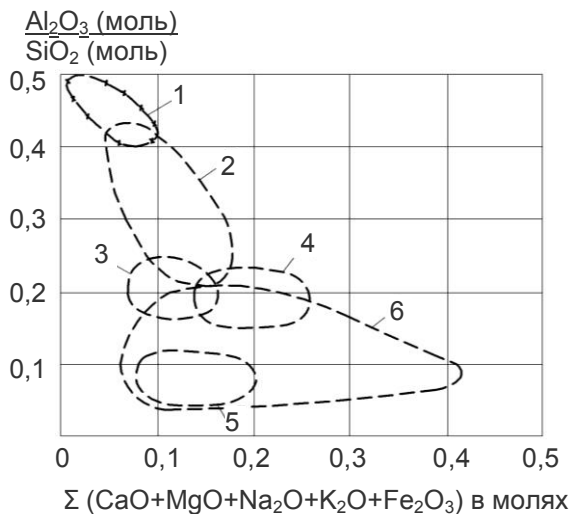


Рис. 7.3. Промислове призначення глин залежно від їх хімічного складу (за Августинником): 1 – вогнетривкі шамотні вироби; 2 – плитки для підлог, каналізаційні труби, кислототривкі вироби і кам'яний товар; 3 – гончарні і теракотові вироби; 4 – черепиця; 5 – дорожній клінкер; 6 – цегла

Глини належать до гідрофільних колоїдів і містять велику кількість води, значна частина якої знаходиться у вигляді тонких прошарків, які розділяють набухлі тверді частинки. Здатність глин утримувати певну кількість води називається їх *вологоємністю*. В системі глина-вода зерна глинистих мінералів, маючи негативні заряди, створюють силове поле. Дипольні молекули води утворюють в безпосередній близькості від глинистих частинок полімолекулярний адсорбований, а потім у міру віддалення від їх поверхні дифузний шар слабо зв'язаної води. У дифузний шар частина води проникає шляхом осмотичного всмоктування, а в порах вона може утримуватися додатково капілярними силами.

Гранулометричний склад глин (рис. 7.4) залежить від вмісту в них глинистих, пилуватих і піщаних фракцій. Зі збільшенням дисперсності вологоємність глин зростає. Найбільше значення вона має у монтморилонітових, найменше у каолінітових глин.

В результаті проникнення дисперсійного середовища (води) в частинки дисперсної фази (глинисті мінерали) збільшується об'єм системи і глина набухає. Здатність глин до набухання визначається можливим тиском набухання (P_n). За величиною тиску набухання глинисті породи поділяються на ненабухаючі ($P_n < 0,025$ МПа), слабонабухаючі ($P_n = 0,025 \dots 0,1$ МПа), середньонабухаючі ($P_n = 0,1 \dots 0,25$ МПа) і сильнонабухаючі ($P_n > 0,25$ МПа). Найбільше набухання мають породи, в складі яких є глинисті мінерали типу монтморилоніту, найменше – каолінітомісткі глини.

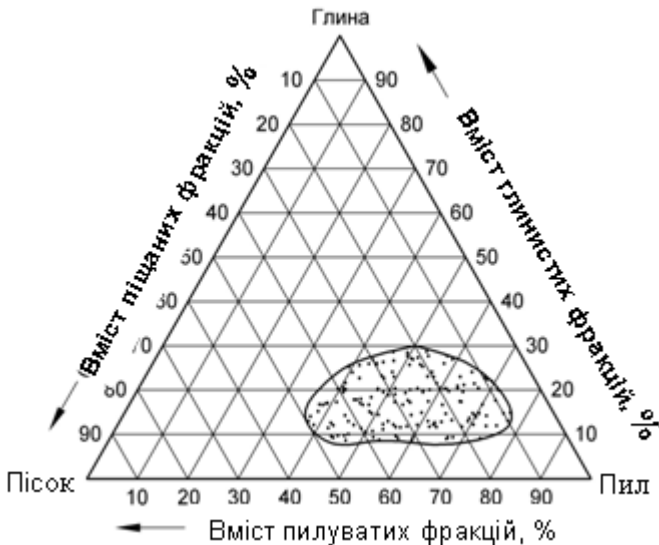


Рис. 7.4. Діаграма гранулометричного складу глин, придатних для виготовлення звичайної керамічної цегли

При приготуванні пластичного глиняного тіста або глиняної суспензії – шлікеру важливе значення має *розмокання* глин – здатність їх до диспергування у воді. Першою стадією розмокання є набухання глинистих частинок, із зростанням товщини водні оболонки екранують міжмолекулярні сили зчеплення. До деякої товщини водні оболонки на частинках утримуються капілярними силами, які практично зникають при заповненні пор. При повному розмоканні тверді частинки вільно переміщуються у воді, перебуваючи в ній в підвішеному стані. Інтенсивність розмокання зростає при підігріві води і перемішуванні її з глинами.

Для коагуляційних структур, утворених глинами з водою, характерна здатність до тиксотропії, що враховується в технології підготовки керамічних мас.

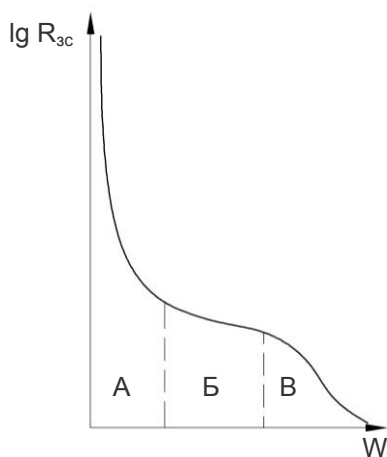


Рис. 7.5. Зміна деформативних властивостей глини залежно від її вологості ($R_{зс}$ – міцність при зсуві).
Області стану: А – крихкий; Б – пластичний;
В – в'язкотекучий

Основною механічною властивістю глин, що проявляється при впливі на них зовнішніх сил, є *пластичність* – здатність без розриву суцільності набувати задану форму і зберігати її після припинення дії сил. Пластичний стан матеріалу є проміжним

між крихким і в'язкотекучим (рис. 7.5). У цій області міцність глиняного тіста, що зумовлена силами міжмолекулярного тяжіння і капілярного тиску, достатня для збереження зразком форми, але недостатня для опору ковзанню частинок щодо один одного при впливі на них зовнішніх сил. Пластичності глин сприяє ультрависока дисперсність глинистих мінералів.

За М.П.Воларовичем показник пластичності в'язких рідин (φ) можна знайти з виразу:

$$\varphi = \frac{R_{zc}}{\eta}, \quad (7.1)$$

де R_{zc} – пластична міцність (границя міцності при зсуві);

η – структурна в'язкість.

Технологічним показником пластичності глин є *число пластичності* Пл.:

$$Пл = \omega_m - \omega_p, \quad (7.2)$$

де ω_m – вологість границі текучості, %;

ω_p – вологість границі розкочування зразка-джгута з глини, %.

Пластичність глин визначається мінералогічним складом, вмістом глинистих мінералів та дисперсністю.

Зміни, що відбуваються з глиною при сушінні, характеризуються величиною т.зв. повітряної усадки зразків, чутливістю до сушіння, вологопровідними властивостями.

Усадочні деформації глини при сушінні зумовлені силами капілярного тиску. Тиск виникає при видаленні води з капілярів, коли порушується силова рівновага між капілярними і гравітаційними силами.

Кількісною мірою усадочних деформацій (y) при сушінні глин є величина відносної усадки:

$$y = \frac{l_0 - l_l}{l_0} \cdot 100\%, \quad (7.3)$$

де l_0 і l_1 – відповідно початкова і кінцева після висушування довжина зразка.

Для більшості глин відносна повітряна усадка знаходиться в інтервалі 2...8%.

Усадка збільшується з ростом вологості глин, вона залежить також від режиму сушіння, досягаючи більшого значення в умовах повільного випаровування вологи.

Неоднакова величина усадки по перетину і поверхні глиняних виробів при сушці викликає появу розтягуючих напружень і тріщин. Показником тріщиностійкості глин є *коефіцієнт чутливості їх до сушіння*:

$$K_m = \frac{V}{V_0 \left(\frac{m_0 - m}{V_0 - V} - 1 \right)}, \quad (7.4)$$

де V_0 і m_0 – відповідно об'єм і маса вологого зразку безпосередньо після формування;

V і m – те ж, зразку, висушеного при 16...20° С;

При $K_m < 1$ глини вважають малочутливими, $K_m = 1...1,5$ – середньочутливими і $K_m > 1,5$ – високочутливими до сушіння.

Поряд з усадковими деформаціями тріщиностійкість глиняних виробів при сушці визначається їх міцністю, розтяжністю і вологопровідними властивостями глини.

Коригування необхідних властивостей керамічних мас досягається використанням різних додаткових матеріалів. Наприклад, у сировинні маси, що використовуються у виробництві виробів стінової кераміки, крім основної сировини – глин застосовують добавки:

- поліпшують формувальні властивості маси (вископлас-тична глина, поверхнево-активні речовини);
- поліпшують сушильні властивості (шамот, пісок, дегідратована глина, тирса);
- поліпшують умови випалу (золи ТЕС, шлаки, вугілля);
- підвищують міцність і морозостійкість (бій скла, піритні недогарки, залізна руда);

- спеціального призначення – поліпшують колір виробів, що запобігають вицвітання, нейтралізують шкідливий вплив природних включень, наявних у глинах (барвники, рідке скло, хлористий кальцій і ін.).

Склади керамічних мас визначаються необхідною структурою виробів і їх властивостями. При отриманні, наприклад, фаянсових і фарфорових будівельних виробів поряд з глинами і каоліном обов'язково застосовують плавні – добавки, що утворюють з глиною при випалюванні легкоплавкі сполуки і сприяють підвищенню ступеня спікання (польовий шпат, пегматит, сієніт і ін.). Деякі склади мас для виробництва санітарно-будівельних виробів наведені для прикладу в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

Деякі склади мас для виробництва санітарно-будівельних виробів

| Матеріали | Вміст у % для мас | | |
|-----------------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| | Фаянсові | Напівфарфорові | Фарфорові |
| Глина вогнетривка | 25 | 17...20 | 13...23 |
| Каолін | 30 | 25...30 | 27...30 |
| Пегматит | - | 15...20 | - |
| Польовий шпат | - | - | 18...20 |
| Пісок кварцовий | 33 | 24...26 | 22...27 |
| Доломіт | - | 1 | - |
| Бій готової продукції | 12 | 4...6 | 8...12 |
| Понад 100% сірчано-кислий кобальт | 0,025 | 0,025 | - |
| Сода | 0,2 | 0,12 | - |
| Рідке скло | 0,1...0,15 | 0,2 | - |

* Кількість добавок вказано понад 100%.

Вогнетривкі глини і каоліни є основною сировиною для отримання найбільш поширених вогнетривів – шамотних і напівкислих виробів. Для виробництва високоглиноземистих вогнетривів застосовують як основний сировинний матеріал

корунд, магнезитових – магнезит, талькових – тальк і т.д. При отриманні технічної кераміки основними вихідними компонентами часто служать оксиди ряду металів.

7.2. Процеси випалу та спікання

Керамічні матеріали формуються в результаті високо-температурних процесів, що відбуваються при випалюванні сировинних мас, здатних до спікання. Під *спіканням* розуміють здатність речовин при випалюванні ущільнюватися з утворенням твердих каменеподібних тіл. Поряд з кристалічними фазами при спіканні зазвичай відбувається часткове плавлення, що призводить до утворення склоподібної фази. Співвідношення кристалічної та склоподібної фаз визначає фізико-механічні властивості матеріалів.



Рис. 7.6. Мікрофотографія кристалів муліту у шамотному вогнетриві ($\times 500$)

Спікання здійснюється на повітрі або у захисному газовому середовищі при температурі, зазвичай, не нижче $0,6...0,7$ температури плавлення матеріалу. Спіканню передують ряд складних фізико-хімічних процесів у сировинних масах. Так, при випалюванні глинистої кераміки на основі каолінітових глин при $100...200^{\circ}\text{C}$ видаляється вільна та гігроскопічна вода, при $600...800^{\circ}\text{C}$ видаляється основна маса хімічно зв'язаної або гідратної води і утворюється *метакаолін* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Метакаолін має приховану кристалічну структуру і високу реакційну здатність. При $950 \dots 1200^\circ \text{C}$ інтенсивно утворюється *муліт* (рис. 7.6) (мінерал, склад якого може знаходитися в межах від $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Крім муліту в каолінітовій кераміці утворюється *кristобаліт*, в монтмориллонітовій – *шпінель* та скло.

Вироби *грубої стінової кераміки* випалюються при максимальній температурі $950 \dots 1050^\circ \text{C}$. Помітне утворення розплаву відбувається при температурах $850 \dots 900^\circ \text{C}$ і більше. Дія розплаву проявляється в усадці виробів, зниженні їх пористості. Такій кераміці властива грубозерниста структура, часто висока пористість (7...20%). Клінкерну цеглу та плитку випалюють при більш високих температурах – не нижче $1100 \dots 1200^\circ \text{C}$. Густина таких виробів висока: водопоглинання клінкерної цегли становить 0,9...5%, плитки для підлог – до 4%.

Випал виробів *тонкої кераміки* (облицювальні плитки, санітарно-технічні вироби) за традиційною технологією відбувається при температурах до $1250 \dots 1280^\circ \text{C}$ з утворенням щільно спеченої маси (водопоглинання до 4%). Для випалу на швидкісних конвеєрах облицювальних плиток при температурі до 1100°C необхідно використовувати відповідні склади сировинних шихт. Спеціальні види твердого фарфору випалюють при температурах до 1450°C . В результаті випалу до спікання структура тонкої кераміки характеризується оплавленням поверхневих зон зерен кварцу, польового шпату з утворенням зерен муліту; пори такої кераміки в основному закриті, розмір їх близько 10 мкм, кількість не перевищує 5%. Кількість скломулітової фази становить 22...28%.

У виробництві будівельної кераміки ступінь спікання контролюється водопоглинанням і спеченим вважають матеріал, який має водопоглинання не нижче 5%. У зв'язку з цим для глини спікання визначають як їх здатність давати без ознак перепалу матеріал з водопоглинанням менше 5%. Залежно від ступеня спікання глини класифікують на три групи: такі, що сильно спікаються – з водопоглинанням кераміки не більше 2%, середньо спікаються – не більше 5%, не спікаються – більше 5%. Глини класифікують також на три групи і за температурою спі-

кання: низькотемпературного – до 1100°C , середньотемпературного – від 1100 до 1300 і високотемпературного спікання – понад 1300°C .

Ступінь спікання глин характеризується *температурним інтервалом спікання* Δt_{cn} . Для легкоплавких глин:

$$\Delta t_{cn} = t_{\omega=1\%} - t_{\omega=5\%}, \quad (7.5)$$

вогнетривких глин

$$\Delta t_{cn} = t_{\omega=2\%} - t_{\omega=5\%}, \quad (7.6)$$

де $t_{\omega=5\%}, t_{\omega=2\%}, t_{\omega=1\%}$ – температури, при яких кераміка набуває водопоглинання відповідно 5; 2 та 1%,

t_{ω} – температура вогнетривкості глини.

Збільшення інтервалу спікання позитивно впливає на якість матеріалу, випалюваного у промислових печах, для яких характерні певні перепади температур за об'ємом. Сприяють розширенню інтервалу спікання Al_2O_3 , Na_2O , різко його зменшує CaO . Інтервал спікання глин зменшується зі зростанням їх запісочення. Легкоплавкі глини мають інтервал спікання $50 \dots 100^{\circ}\text{C}$, вогнетривкі – до 400°C .

Для деяких керамічних виробів, коли надмірно низьке водопоглинання неприпустиме (будівельна цегла), температурні границі випалу обмежуються не інтервалом спікання, а т.зв. *інтервалом випалу* – діапазоном температур, в якому вироби набувають регламентованих показників властивостей. Інтервал випалу зазвичай значно ширший ніж інтервал спікання.

Спікання зумовлене переважно надлишковою вільною поверхневою енергією системи. При зменшенні цієї енергії виникає *капілярний тиск* (лапласівські сили), під дією якого утворюються контакти між частинками і зменшується пористість. У загальному випадку капілярний тиск обернено пропорційний середньому розміру частинок порошку, тому характеристика дисперсності значною мірою визначає його спікання.

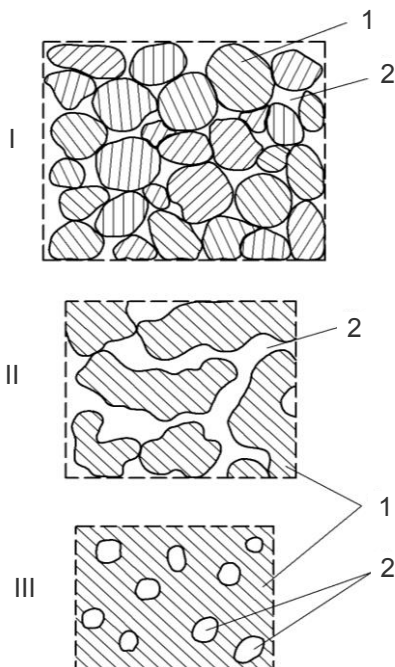


Рис. 7.7. Стадії процесу спікання:
I – припікання; II – основна стадія;
III – утворення закритих пор та їх заростання
1 – тверда фаза; 2 – пори

рення закритих пор і їх заростання (рис. 7.7). На першій стадії спікання при більш низьких температурах відбувається головним чином поверхнева дифузія. З підвищенням температури роль поверхневої дифузії зменшується і зростає роль об'ємної дифузії. Дифузійне спікання супроводжується зростанням зерен – *рекристалізацією*. Надмірно великий ріст кристалів погіршує механічні властивості кераміки, викликаючи збільшення напруження на границях між кристалами.

Спікання за участю рідкої фази або рідинне спікання є найпоширенішим у технології кераміки.

Розрізняють 2 випадки рідинного спікання: 1 – взаємодія твердої і рідкої фаз відсутня; 2 – така взаємодія відбувається.

Процес спікання можна активізувати за рахунок реакцій, що збільшують рухливість атомів (дисоціація, поліморфізм оксидів і т.д.), а також зовнішнього тиску (гаряче пресування). На початковій стадії спікання загальна пористість змінюється, в основному, за рахунок відкритих пор, закрита пористість змінюється значно менше. На кінцевій стадії, коли немає відкритих пор, матеріал ущільнюється за рахунок закритих пор.

Умовно виділяють три стадії спікання: 1 – припікання – утворення контактів між сусідніми частинками; 2 – основна стадія – злиття частинок між собою без утворення замкнутих пор; 3 – утво-

Найчастіше взаємодія може бути незначною і не впливати на механізм спікання.

Значною мірою процес рідинного спікання визначається в'язкістю рідкої фази. В'язкість розплаву не повинна бути дуже великою, щоб гальмувати спікання внаслідок зниження рухливості, але не повинна бути і настільки малою, щоб відбувалася деформація виробу під впливом сил тяжіння.

Для ряду керамічних матеріалів, наприклад, фарфору характерне змішане спікання за участю процесів у твердій фазі і у присутності розплаву.

7.3. Структура та властивості керамічних матеріалів

Структура кераміки. Найважливішою фазою керамічних матеріалів, що впливає на всі основні властивості, є пори. Вміст їх може бути близьким до нуля (фарфор) або досягати 90% загального обсягу матеріалу (пінокераміка). Одним з найбільш простих методів визначення пористості є визначення т.зв. уявної або відкритої пористості методом водонасичення. Загальна пористість складається з відкритих і закритих пор і її для кераміки так як і для інших матеріалів можна розрахувати, знаючи істинну і середню густину.

Під час випалу частина відкритих пор перетворюється у закриті. При зменшенні пористості кераміки приблизно до 5% відкриті пори практично зникають, вироби стають газонепроникними.

Найбільш поширеною структурою кераміки є така структура, коли одна або декілька фаз дисперговані в основній безперервній масі скла. Дисперговані кристали можуть мати найрізноманітнішу форму – стовпчасту, призматичну, кубічну, сферичну та ін. Інший вид структури кераміки представлений частками, що складаються з конгломерату окремих зерен, зцементованих між собою лінзоподібними перемичками. Елементами тонкої мікроструктури є дислокації, інші дефекти решітки кристалів, поверхні і границі розділу між різними фазами.

Для найбільш поширеної у будівництві кераміки з глини фазовий склад визначається діаграмою стану $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. (див. рис. 3.4). Ця діаграма особливо важлива для виробництва напівкислих, шамотних вогнетривів, мулітової та корундової технічної кераміки. У системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ утворюється муліт, що плавиться без розкладання при 1850°C . Для складів з вмістом від 72 до 77% Al_2O_3 муліт утворює тверді розчини з корундом.

При випалюванні трикомпонентних керамічних мас, що включають глину, польовий шпат і кварц, які є традиційними для фаянсових і фарфорових виробів, кристали муліту з'являються при температурі близько 1000°C і при подальшому підвищенні температури безперервно ростуть. Після випалу при температурах вище 1400°C муліт присутній у вигляді призматичних кристалів, довжина яких сягає 0,01 мм і більше.

Найважливішою складовою багатьох керамічних мас є кристалічний кремнезем. У багатьох глинах він присутній у вигляді домішки – кварцового піску, а в деякі маси вводиться у вигляді добавок. При нагріванні і охолодженні кремнезем зазнає модифікаційних перетворень: $\text{кварц} (\beta \leftrightarrow \alpha) \leftrightarrow \text{кристобаліт} (\alpha \leftrightarrow \beta) \leftrightarrow \text{тридиміт} (\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma)$.

Модифікаційні перетворення в межах однієї кристалічної форми відбуваються майже миттєво і супроводжуються лише деяким зміщенням атомів у кристалічній решітці, у той час як при переході в різноименні форми відбуваються глибокі структурні зміни у кристалічній решітці з розривом зв'язків. Наявність домішок прискорює модифікаційні перетворення кремнезему і забезпечує їх більшу повноту. Модифікаційні перетворення кремнезему можуть суттєво впливати на міцність і цілісність випалених керамічних виробів. Найбільше значення має перехід кварцу в кристобаліт і перехід останнього з однієї форми в іншу.

При виготовленні поширених будівельних керамічних виробів – цегли, черепиці, дренажних та каналізаційних труб, різного типу плиток використовують місцеві глини, які мають найрізноманітніший склад і структуру. Глинисті мінерали в таких глинах зазвичай знаходяться у суміші з домішками кварцу, польового шпату, залізистих сполук, слюди та ін. Домішки в

глинах сприяють утворенню склоподібної фази. Структура готових виробів зазвичай характеризується наявністю зерен вторинних домішок, вкраплених в основну масу, що складається з тонкозернистого муліту і скла.

Дисоціація карбонатів кальцію і магнію, присутніх в якості домішок у багатьох глинах, збільшує пористість випалених виробів. Якщо матеріал до початку інтенсивного розкладання карбонатів знаходиться вже у досить щільному стані, то вуглекислий газ, що виділяється, може стати причиною спучування та інших дефектів.

Залізисті домішки, присутні в значних кількостях в легкоплавких глинах, при випалюванні в окислювальному середовищі не чинять істотного впливу на якість кераміки, забарвлюючи її від кремових до червоних тонів. При випалюванні у відновному середовищі або в масах з органічними добавками окисні сполуки при температурі нижче 1000°C відновлюються в закисні. При цьому утворюється легкоплавке залізисте скло, газів, що виділяються, можуть викликати спучування виробів, якщо вони не мають достатньої відкритої пористості. Домішки заліза у фарфорових і фаянсових масах сприяють появі на виробі чорних плям (“мушка”).

Властивості кераміки. Для більшості керамічних матеріалів справедливий закон Гука (рис. 7.8):

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (7.7)$$

де σ – величина розтягуючого напруження;

E – модуль Юнга;

ε – відносне видовження.

Модуль Юнга або модуль пружності характеризує силу хімічного зв'язку структурних елементів у кристалічній решітці. Деформативність гетерогенних матеріалів окрім модуля Юнга характеризують ще *модулем деформації* (E_d).

Відношення модуля Юнга E до модуля деформації E_d є одним з показників однорідності структури.

Поряд з природою кераміки на її модуль пружності впливає пористість. Для пористого матеріалу:

$$E_n = E_0 \exp(-a\P), \quad (7.8)$$

де E_n і E_0 – модуль пружності відповідно пористого та безпористого матеріалу,

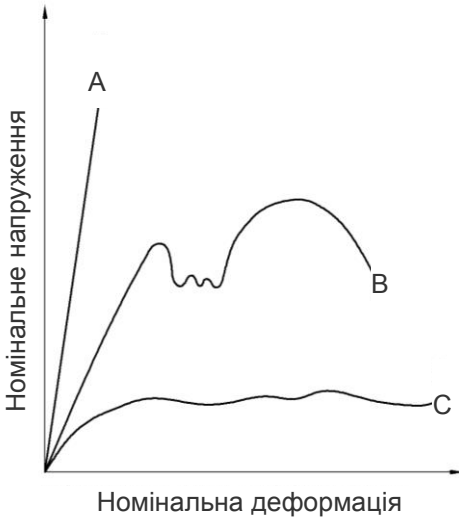


Рис. 7.8. Класична залежність напруження-деформація кераміки (A), металів (B) та високомолекулярних сполук (C)

Π – пористість,
 a – коефіцієнт, що залежить від структурних особливостей.

Модуль пружності може досягати для конструкційної кераміки $1 \dots 4 \cdot 10^5$ МПа.

Разом з модулем пружності деформативні властивості кераміки характеризуються коефіцієнтами Пуассона μ та зсуву φ :

$$\mu = \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l}, \quad (7.9)$$

$$\varphi = \tau_c / \varepsilon_c, \quad (7.10)$$

де $\Delta d / d$ – відносна зміна

товщини зразка при одновісному стиску або розтягу;

$\Delta l / l$ – відносна зміна довжини;

τ_c – напруження зсуву;

ε_c – відносна деформація зсуву.

Модуль пружності, коефіцієнти Пуассона та зсуву пов'язані відношенням

$$\mu = \frac{E}{2\varphi} - 1. \quad (7.11)$$

Кераміка має дефектну структуру, зумовлену утворенням мікротріщин і дислокацій, впровадженням у кристалічну решітку домішкових іонів. Дефекти знижують міцність матеріалу. Теоретична міцність кераміки складає близько $1 \dots 5 \cdot 10^4$ МПа.

Фактична міцність залежить від виду кераміки, характеру та кількості дефектів. Найбільшу міцність має оксидна кераміка кристалічної структури. Границя міцності при статичному згині для корундової кераміки досягає 500...600 МПа, для мулітокорундової – 200 МПа, а для кераміки з великою кількістю склофази (наприклад, фарфору) може досягати до 100 МПа. Однією з істотних причин, що сприяють руйнуванню, може стати відмінність коефіцієнтів термічного розширення окремих фаз, яка призводить до підвищення напружень на границях цих фаз у випадках зміни температури матеріалу. Зниженню міцності кераміки сприяють пори, часто внутрішньокристалічні, а також дрібні і найдрібніші тріщини, які концентрують напруження.

Наявність пори в матеріалі спричиняє збільшення концентрації напружень навколо неї до 2 разів у порівнянні з величиною напружень в оточуючій матриці матеріалу.

Кераміка з дрібнозернистою структурою, зазвичай, більш міцна, ніж грубозерниста, маючи один і той же хімічний і фазовий склад.

Значення міцності керамічних матеріалів коливаються у широкому діапазоні. Так, якщо для грубої (будівельної) кераміки границя міцності на стиск коливається від 10 до 30 МПа, то для технічної корундової кераміки вона складає 200...300 МПа.

Міцність кераміки з підвищенням температури, як правило, знижується.

У багатьох випадках кераміка працює у напруженому стані, перебуваючи під зусиллями стиску або розтягу. Здатність кераміки витримувати ці постійні навантаження при високій температурі оцінюють методом визначення температури початку деформації при навантаженні 0,2 МПа.

За низьких температур кераміка руйнується як крихке тіло, пластична деформація майже повністю відсутня. Руйнування відбувається як по склоподібній фазі, так і по кристалах. У деяких випадках у кераміці чисто кристалічної будови руйнування відбувається по границях зерен, не порушуючи їх цілісності.

Якщо у кераміці міститься значна кількість склофази, то руйнування відбувається в першу чергу по склу, яке має меншу міцність.

Питома *теплоємність* кераміки задовільно описується адитивною формулою:

$$c = \sum_{i=1}^n c_i m_i, \quad (7.12)$$

де c_i – питома теплоємність i -тої фази;

m – масова частка фази.

Середня теплоємність глиняної цегли 0,74, шамотних виробів 1,04 кДж/(кг·°С). Теплоємність істотно змінюється при низьких температурах і незначною мірою при високих, особливо після 1000°С. На величину теплоємності певною мірою впливають дефекти кристалічної решітки матеріалу та деякі інші фактори.

Термічне розширення керамічних матеріалів відбувається, головним чином, внаслідок збільшення при їх нагріванні амплітуди коливань атомів щодо середнього положення. Для характеристики температурного розширення використовують об'ємний (β) та лінійний (α) коефіцієнти (к.т.р.). Останній знаходять за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right), \quad (7.13)$$

де L – первісна довжина зразка уздовж обраного напрямку.

Об'ємне розширення β приймається $\beta = 3\alpha$.

Значення к.т.р. залежать від кристалічної структури матеріалу, сил зв'язку між структурними елементами.

Для напівкислих керамічних виробів середні значення $2 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ в інтервалі температур 0...1000°С – 7...9, мулітових – 5,5...5,8, каолінових – 4,5...5,5, шамотних – 4,5...6.

На границі двох фаз з різним коефіцієнтом термічного розширення діють напруження стиску на фазу з більшим коефіцієнтом термічного розширення і напруження розтягу – на фазу з меншим коефіцієнтом термічного розширення. При перевищенні напруження більше деякого критичного з'являються тріщини.

Теплопровідність кераміки при кондуктивній передачі теплоти змінюється обернено пропорційно температурі:

$$\lambda_k \approx \frac{1}{k_1 T} + k_2, \quad (7.14)$$

де k_1 та k_2 – константи.

В умовах впливу теплового випромінювання:

$$\lambda = \lambda_k + \lambda_p, \quad (7.15)$$

де λ_p – радіаційна теплопровідність ($\lambda_p \sim T^3$).

Особливо сильно впливають на теплопровідність пори, що являють собою мікророзриви $10^{-5} \dots 10^{-4}$ см. Теплопровідність теплоізоляційних керамічних матеріалів мало залежить від складу твердої фази і визначається головним чином пористістю та характером структури.

Для багатофазних керамічних матеріалів при $T > 500^\circ \text{C}$, коли можливе передача теплоти випромінюванням, застосовують емпіричні формули виду:

$$\lambda = a + bT \pm cT^3, \quad (7.16)$$

де a , b , c – емпіричні константи.

Швидкість розповсюдження тепла в кераміці характеризується *температуропровідністю*, що пов'язана з λ залежністю:

$$a_t = \lambda / \rho_0 c, \quad (7.17)$$

де ρ_0 – середня густина, кг/м^3 ;

c – теплоємність $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ \text{C})$.

Руйнування кераміки при багаторазових термічних впливах зумовлено виникненням градієнтів температур (напруження I роду), а також анізотропним розширенням, локальними хімічними реакціями, нерівномірною зміною об'єму при поліморфізмі та ін. (напруження II роду). Запропоновано ряд критеріїв *термостійкості* кераміки з урахуванням умов служби виробів. Основні з них: число тепломінів, при якому виріб руйнується при заданому режимі нагрівання і наступного охолодження; втрата

механічної міцності зростає після певного числа теплостійких; граничний температурний перепад, при якому виріб руйнується або погіршуються його технічні властивості.

Коефіцієнт термічної стійкості K пов'язаний з його теплопровідністю λ , границею міцності при розтягу R_p , теплоємністю c , густиною ρ , коефіцієнтом термічного розширення α та модулем пружності E :

$$K = \frac{\lambda R_p}{c \rho \alpha E}. \quad (7.18)$$

Залежність (7.18) дозволяє визначити можливі напрями отримання термостійких матеріалів. Це перш за все зменшення коефіцієнта термічного розширення, збільшення коефіцієнта теплопровідності і зниження модуля пружності. Термічна стійкість також значною мірою залежить від особливостей мікро- і макроструктури матеріалу. Наприклад, щільні спечені матеріали мають більш високу термостійкість при крупній кристалізації основної фази.

Вогнетривкість – властивість матеріалу протистояти, не розплавляючись, впливу високих температур. Поява розплаву у багатофазних керамічних матеріалах спостерігається при більш низьких температурах, ніж температура плавлення кожної з кристалічних фаз. Вогнетривкість і температура плавлення тождісні тільки для однокомпонентних систем, наприклад, для високовогнетривких матеріалів з чистих оксидів. Вогнетривкі керамічні матеріали мають вогнетривкість від 1580 до 1770° С, високовогнетривкі – вище 1770° С.

Вогнетривкість керамічної сировини залежить від її хімічного складу. Так, глинозем підвищує вогнетривкість глин, лужні оксиди є найбільш сильними плавнями, оксиди лужноземельних металів також є плавнями, але їх флюсуюча дія проявляється при більш високій температурі. Вогнетривкість матеріалів, що містять залізисті оксиди, залежить від хімічного характеру газового середовища при випалюванні, відновне середовище істотно знижує вогнетривкість.

У процесі експлуатації керамічні вироби взаємодіють з твердими, рідкими та газоподібними агресивними середовищами. Для роботи в умовах високоагресивних середовищ виготовляють спеціальні хімічно стійкі керамічні вироби. На них не чинять руйнівну дію хімічно активні сполуки (крім плавикової і гарячої фосфорної кислот).

Хімічна стійкість керамічних виробів залежить від їх складу (табл. 8.4)

Таблиця 8.4

Хімічна стійкість деяких керамічних виробів

| Вид кераміки | Розчинність, % | |
|------------------------|----------------|-----------|
| | у лугу | у кислоті |
| Кислототривка кераміка | 12...21 | 4...6 |
| Фарфор | 12...14 | 3...6 |
| Стеатитова | 5...6 | 0,5...0,8 |
| Кордієритова | 14...15 | 2...3 |
| Форстеритова | 11...12 | 5...6 |

Лугостійкість виробів з тонкокам'яних і звичайних порцелянових мас, виготовлених з напівкислих і основних глин недостатня. Керамічні апарати для лугів зазвичай не застосовуються. Досить висока розчинність керамічних виробів в лугах і особливо в їх концентрованих розчинах пов'язана з утворенням розчинних солей.

Збільшення *кислотостійкості* досягається при зменшенні у кераміці вмісту лужних і лужноземельних оксидів. Висока хімічна стійкість так як і поліпшені механічні властивості забезпечуються при сприятливому поєднанні у складі кераміки склофази і кристалічних фаз (особливо муліту). Розчинність керамічних виробів у кислотах і лугах зростає зі зменшенням ступеня мулітизації і збільшенням тривалості впливу агресивного середовища.

Поширеним видом хімічного впливу на кераміку, особливо в умовах високих температур, є взаємодія з газоподібними речовинами. Вогнетривка кераміка повинна протистояти дії газоподібних галоїдів, сірчистого газу, оксидів азоту, різних вуглеводнів та інших газів. Якщо до складу кераміки входять еле-

менти зі змінною валентністю, то при дії газового середовища можливе протікання окислювально-відновних реакцій з утворенням більш легкоплавких сполук. Агресивно діє на вогнетривий оксид вуглецю, що викликає відновлення оксидів, які входять у матеріали і осадження вуглецю у вигляді сажі. Вплив газів посилюється у вологому середовищі і при підвищених температурах. Стійкість кераміки до газоподібних реагентів залежить від її хімічної природи та структурних особливостей.

Керамічні вироби, що містять вапно, руйнуються у результаті гідратації CaO водяною парою. У легкоплавких глинах часто присутні вапнякові включення, які утворюють один з найбільш поширених дефектів кераміки – т.зв. “*дутики*”.

Разом з хімічними кераміка може бути схильна до фізичних видів корозії. До таких видів корозії можна віднести циклічний вплив заморожування і відтавання для виробів, що працюють в умовах насичення водою і знакоперемінної температури. Висока *морозостійкість* керамічних матеріалів, як і інших матеріалів досягається при задовільному співвідношенні закритих або резервних і відкритих пор. Пори розміром до 0,25 мкм практично не заповнюються водою через труднощі видалення з них повітря. Вміст понад 50% таких пор у матеріалі забезпечує високу морозостійкість. Небезпечними вважають особливо пори розмірами 0,25...1,4 мкм, що повністю заповнюються замерзаючою водою з виникненням великого тиску. У глиняній цеглі пористість від поверхні до центру зменшується, у центрі вона на 8...16% менше. Це негативно позначається на морозостійкості, перш за все поверхневих шарів матеріалу, враховуючи, що міграція вологи при заморожуванні відбувається в напрямку теплового потоку і шари виробів, які заморожуються, що містять максимальну кількість води, будуть зазнавати і найбільші руйнівні зусилля.

8. СКЛО ТА СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Скло так само як і кераміка належить до матеріалів з багатовіковою історією і разом з тим воно широко застосовується у сучасному будівництві. До *склоподібних речовин* належать тверді некристалічні речовини, що утворилися в результаті охолодження рідин за умов достатніх для попередження їх кристалізації. Рідинами можуть бути розплави, водні розчини солей, полімери та ін. Процес переходу з рідкого стану в склоподібний є оборотним.

Будівельне скло отримують із силікатних розплавів, здатних при швидкому охолодженні переходити в склоподібний стан, для якого характерні ізотропність властивостей, відсутність визначеної температури плавлення і безперервна зміна властивостей при нагріванні з переходом у крапельно рідкий стан. Склокристалічні матеріали – *ситали* складаються з кристалічних фаз, рівномірно розподілених в склі.

Склокристалічні матеріали – ситали складаються з кристалічних фаз, рівномірно розподілених в склі.

8.1. Силікатні розплави та склоподібний стан

Силікатні розплави. Силікатні розплави – гетерогенні мінеральні системи, представлені переважно силікатами, переведеними при нагріванні в рідкий стан.

Головні оксиди, що утворюють розплави, оксиди SiO_2 та Al_2O_3 схильні до комплексоутворення. Вони утворюють структурні тетраедри при координаційному числі $n=4$ для Si^{4+} та Al^{3+} , тетраедри з'єднуються один з одним через спільні кисневі вершини. Ступінь комплексоутворення залежить від атомарного відношення $\text{O}:\text{Si}$ та від величини енергії взаємодії катіонів металів з O^{2-} . Зі зменшенням величини $\text{O}:\text{Si}$ збільшується число кисневих вершин тетраедра $[\text{SiO}_4]^{4-}$, спільних з вершинами сусідніх тетраедрів.

Підвищення основності розплаву шляхом введення лужних оксидів супроводжується дробленням комплексів SiO_2 . При температурах вище ліній ліквідусу на діаграмах стану оксидних систем структурні групи розплаву зазнають флуктуації, тобто ближній порядок то порушується від розпаду груп, то відновлюється. З охолодженням розплаву, чим ближче до температури ліквідусу, тим більша впорядкованість структурних груп і їх розміри.

В'язкість розплаву тим вище, чим більші у ньому структурні комплекси і більша їх кількість. Лужні катіони знижують в'язкість. Заміна катіона натрію на більш сильні двовалентні катіони підвищує в'язкість у результаті зростання комплексів SiO_2 .

Якщо охолоджувати розплав, то з наближенням до температури кристалізації він все більше набуває схожості з кристалічним тілом. Закономірності розташування частинок в решітках кристалів, виявляються як на відносно великих відстанях (*дальній порядок*), так і безпосередньо в найближчій відстані від них (*ближній порядок*). При розплавленні кристалів дальній порядок зникає, а ближній зберігається. При охолодженні розплав переходить у склоподібний стан, якщо перегрупування іонів для утворення кристалічних зародків пов'язане зі значним енергетичним бар'єром.

Однією з головних властивостей розплаву, що впливає на його здатність переходити у склоподібний стан, є в'язкість. З рідкого стану в твердий кристалічний переходять при охолодженні розплави з порівняно малою в'язкістю, повільно зростаючи при охолодженні аж до моменту кристалізації. Для склоутворюючих розплавів при температурі плавлення характерні високі значення в'язкості. Так, якщо при температурі плавлення $\text{Fe} - 1535^\circ \text{C}$ динамічна в'язкість розплаву $\eta = 0,007 \text{ Па}\cdot\text{с}$, то для SiO_2 при 1713°C $\eta = 10^{6,7} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Кристалізацію гальмують та уповільнюють:

- Висока в'язкість розплаву та низька дифузія структурних елементів до зародків кристалів;
- великі розміри структурних асоціацій у розплаві та низький їх коефіцієнт дифузії;

• схильність розплаву до переохолодження, коли фази утворення центрів кристалізації і максимальної лінійної швидкості росту кристалів не співпадають.

Чим менша кількість виникаючих центрів кристалізації і лінійної швидкості росту кристалів, тим легше досягається і стійкіший склоподібний стан речовини.

В'язкість склоутворюючих розплавів може бути теоретично розрахована за рівнянням Френкеля-Андрате:

$$\eta = Ae^{U_{\eta}/RT}, \quad (8.1)$$

де U_{η} – енергія активації в'язкої течії, дж/моль (для SiO_2 при $1442...1727^{\circ}\text{C}$ $U_{\eta}=42\pm633$ дж/моль);

R – універсальна газова стала, дж/моль;

T – температура, К;

A – постійна.

Поряд з в'язкістю важливою технологічною характеристикою розплаву є його поверхневий натяг σ , під яким розуміють роботу, яку необхідно затратити на утворення одиниці поверхні розділу фаз. При нагріванні скляних шихт спочатку відбувається швидке зниження поверхневого натягу, а потім після розм'якшення і розплавлення зміна σ стає значно повільнішою.

Склоподібний стан. Під склоподібним розуміють твердий метастабільний стан речовини, в якій немає кристалічної решітки, а елементи кристалізації спостерігаються лише для “ближнього порядку”. Склоподібний стан займає проміжне положення між кристалічним і рідким.

На даний час відомий ряд гіпотез, які пояснюють склоподібний стан речовини. Найбільше визнання отримали кристалітна гіпотеза та гіпотеза неперервної неупорядкованої сітки.

Кристалітна гіпотеза була сформульована О.О. Лебедевим у 1921 р. До неї існували уявлення про скло як про повністю аморфну переохолоджену рідину. Відповідно до цієї гіпотези, скло має впорядковані області субмікронних розмірів – *кристаліти*. Кристаліти складені з тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ і поліедрів $[\text{MeO}_n]$, їх розміри знаходяться в межах $(15...25) \cdot 10^{-10}$ м. Аморфні про-

шарки пов'язують кристаліти в єдине ціле. Гіпотеза Лебедева отримала свій розвиток у роботах багатьох вчених.

На підтвердження кристалітної гіпотези наводиться зміна показника заломлення скла в інтервалі $520...595^{\circ}\text{C}$, що пов'язується з поліморфними переходами мікрокристалів кварцу. Кристалітна гіпотеза дозволяє пояснити ряд процесів утворення склалів. Спектральні криві, отримані при вивченні інфрачервоних спектрів поглинання і відбиття скла, схожі з аналогічними кривими для відповідних кристалів. Хоча не всі положення кристалітної гіпотези можна вважати повністю експериментально доведеними, роботи останнього часу доводять реальність її центральної ідеї.

Автор *гіпотези невпорядкованої сітки* – американський дослідник – В.Х. Захаріасен висунув її у 1932 році. Він розглядав скло як суцільну тривимірну сітку, позбавлену симетрії і періодичності (рис. 8.1). Ця сітка, за Захаріасеном, являє собою нескінченно велику елементарну комірку, у вузлах якої розташовані атоми або іони.

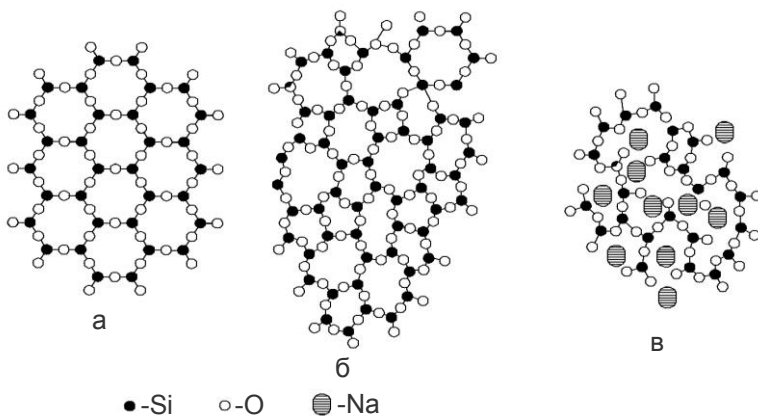


Рис. 8.1. Схеми структурних решіток кристалічного кремнезему (а), кварцового (б) та натрій-силікатного (в) скла

У кварцовому склі структурним елементом є кремнекисневий тетраедр так само як в кристалічному кварці. Скла більш складного складу, за Захаріасеном, мають в основі кисне-

вий поліедр, у центрі якого знаходиться катіон кремнію, бору, фосфору та ін. Відмінність складних стекол, наприклад натрій-силікатного, полягає у тому, що катіони-модифікатори розміщуються в пустотах між кремнійкисневими тетраедрами (рис. 8.1). Їх розташування носить статистичний характер і вони викликають розрив зв'язків -Si-O-Si-. В результаті знижується температура розм'якшення, в'язкість, хімічна стійкість скла.

Гіпотеза В.Х. Захаріасена виявилася не в змозі пояснити багато експериментальних фактів, встановлених пізніше. Найменш переконливим виявилось твердження Захаріасена про хімічну однорідність багатокомпонентного скла.

Разом з розглянутими вище основними гіпотезами запропоновані й інші. Наприклад, згідно з *агрегативною гіпотезою* О.К. Ботвінкіна у кожній рідині, яка може переходити у склоподібний стан, завжди існують миттєво виникаючі угруповання складних аніонів або агрегати. Величина їх приблизно 0,10...0,13 нм. Невпорядковані поєднання таких агрегатів і складають каркас скла. *Полімерна гіпотеза* В.В. Тарасова вважає основною особливістю силікатного скла наявність міцного кремнекисневого каркасу і катіонів-модифікаторів.

Більшість сучасних дослідників дотримується *полімерно-кристалітної гіпотези* будови скла, яка вважає, що скло є полімерним утворенням у вигляді безперервної просторової сітки з різним ступенем впорядкованості у розташуванні атомів, причому кристалітами є області з максимальною впорядкованістю.

8.2. Види скла. Властивості будівельного скла

Види та склад скла. Скло класифікують залежно від складу та призначення.

За складом розрізняють *оксидні*, *халькогенідні* (халькогеніди – As_2S_3 , Sb_2S_3 , Te_2Se) та *галогенідні* (BeF_2) стекла. До найчисленнішої групи оксидних стекол належать силікатні (кварцові), алюмосилікатні, боросилікатні, алюмофосфатні та інші стекла, назва яких визначається склоутворюючими оксидами. Головними склоутворюючими оксидами є SiO_2 , B_2O_3 і P_2O_5 , а також Al_2O_3 , якщо Al^{3+} знаходиться в координації $[\text{AlO}_4]$ і, по-

еднуючись з катіоном будь-якого з головних склоутворюючих оксидів, структурно заміщує його.

Скло може утворити оксиди типу Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 (Me – атоми металів), якщо кисень створює навколо катіона трикутник або тетраедр. Це можливо якщо радіус катіона не перевищує $0,55 \cdot 10^{-10}$ м. Вказані вище головні склоутворюючі оксиди відповідають цій вимозі. Разом з тим в даний час отримане скло з оксидів з катіонами, радіус яких більше $0,55 \cdot 10^{-10}$ м (V^{5+} , Mn^{6+} , Te^{4+} , Ta^{5+} та ін.).

Встановлено, що стекла можуть давати сполуки з хімічним зв'язком змішаного типу (іонно-ковалентний або ін.).

У будівництві застосовують в основному силікатні та алюмосилікатні стекла, які часто об'єднують в одну групу *силікатних стекел*, враховуючи, що в їх складі переважає SiO_2 . До силікатних належить переважна більшість промислових стекел.

Фосфатні скляні розплави застосовують в основному для виробництва оптичних, електровакуумних стекел, боратні – для спеціальних видів стекел (рентгенопрозорих, реакторних та ін.). Змішані боросилікатні стекла застосовують для виготовлення оптичних і термічно стійких скловиробів.

Хімічний склад будівельного скла знаходиться в межах (%): SiO_2 – 71,5...72,5, Al_2O_3 – 1,5...2, Na_2O – 13...15, CaO – 6,5...9, MgO – 3,8...4,3. До складу багатьох видів скла для регулювання властивостей вводять оксиди літію, калію, натрію, берилію, кальцію, магнію, стронцію та інших елементів.

Основний компонент скла – кремнезем вводиться у скляну шихту з кварцовим піском, молотим кварцитом або піщаником. Глинозем вводиться з польовими шпатами, каоліном, оксид натрію – з содою та сульфатом натрію, а оксид калію – з поташем та калієвої селітрою. Оксид натрію прискорює процес склоутворення, знижуючи температуру плавлення та полегшуючи висвітлення скломаси, але підвищує коефіцієнт теплового розширення та зменшує хімічну стійкість. Оксид калію знижує схильність скла до кристалізації, надає йому блиск і покращує світлопропускання. Оксиди кальцію та магнію забезпечуються у скляній шихті різними різновидами природних карбонатів кальцію та

магнію. Ці оксиди підвищують хімічну стійкість скла, а MgO – знижує також схильність скла до кристалізації.

Борний ангідрид у шихту вводиться з бурою та борною кислотою. він збільшує швидкість варки, сприяє висвітленню скла, підвищує термічну та хімічну стійкість, зменшує схильність до кристалізації та знижує коефіцієнт термічного розширення.

Основною вимогою до всіх видів вихідної сировини є відсутність домішок та однорідність за вмістом основного оксиду.

Разом з основними у скляну шихту вводяться різноманітні допоміжні сировинні матеріали. Вони сприяють видаленню зі скламаси газових бульбашок (хлориди та сульфати натрію, плавиківий шпат), застосовуються для отримання непрозорого скла, (сполуки фтору та фосфору, іноді сурми та олова). Барвники для скла поділяють на молекулярні, що розчиняються у скламасі, та колоїдні, які диспергуються у вигляді колоїдних часточок. До перших належать сполуки кобальту (синій колір), хрому (зелений), марганцю (фіолетовий), урану (жовтий), заліза (коричневі та синьо-зелені тони), а до других – золото (рубіновий), срібло (золотисто-жовтий), селен (рожевий) та ін.

Класифікація будівельного скла за призначенням і основні види скловиробів, що випускаються промисловістю, наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Класифікація будівельного скла та скловиробів

| Вид та призначення скловиробів | Види скловиробів |
|---|---|
| Листові світлопрозорі | віконне, вітринне, армоване узорчате, теплопоглинаюче, кольорове, “Метелиця”, “Мороз” |
| Конструкційні | склоблоки, склопакети, профільне скло, дверні полотна |
| Лицювальні | килимово-мозаїчна плитка, стемаліт, емальована плитка, скломармур, марблін, сігран, склокристаліт, смальта, скляна крихта |
| Тепло- та звукоізоляційні | вироби теплоізоляційні зі скляного штапельного волокна, мати будівельні, піноскло |
| Неткані холстові скловолокнисті матеріали | холст скловолокнистий покрівельний, гідроізоляційний, меліоративний, теплоізоляційний. Склобумага. Фільтруючий матеріал |

Ряд спеціальних стекол отримують при нанесенні на поверхню скла плівок металів і їх оксидів. Плівкові покриття наносять електрохімічною обробкою, хімічним осадженням з розчинів, катодним розпиленням, випаровуванням у вакуумі. На поверхню скла наносять також прозорі пластмасові плівки, які змінюють частоту власних коливань стекол. Такі стекла застосовують у звукоізоляційному склінні.

Стекла зі спеціальними властивостями отримують регулюванням їх хімічного складу і, застосовуючи відповідні способи обробки в процесі виробництва. Так, скло “Метелиця” отримують на розплаві металу або солей. При цьому одна сторона скла термічно полірується, а на другий утворюється глибокий рельєф з неповторним візерунком при чергуванні ділянок з полірованою і матовою поверхнею.

Для отримання увіолевого скла, що має здатність пропускати не менше 25% ультрафіолетових променів, застосовують сировинні матеріали з особливо високим ступенем чистоти (менше 0,03% оксидів заліза). Теплопоглинаюче скло зі зниженою світлопроникністю довгохвильової частини спектра сонячних променів виготовляють з введенням добавок оксидів кобальту, нікелю і заліза.

Велику групу скловиробів виготовляють на основі скловолокна. Розрізняють безперервне (довжина до 20 км і більше) і штапельне (до 50 см) волокно. Скловолокно виготовляють з безлужного алюмоборосилікатного скла, лужного і нейтрального скла. До найбільш високотемпературостійких належать волокна з плавленого кварцу, кремнеземні і каолінові. Скловолокна відрізняються високою міцністю на розтяг, відносно невеликою густиною, тепло- та хімічною стійкістю. Їх застосовують для виготовлення склотканин, електро- і теплоізоляційних матеріалів, скляного паперу, склопластиків і ін. Переробкою мінеральних розплавів і скломаси отримують мінеральну і скляну вату, яка складається з коротких склоподібних волокон і має високі теплоізоляційні властивості.

Фізико-механічні властивості. Ряд фізико-механічних властивостей скла розраховують за адитивними формулами, що передбачають урахування дольової участі у синтезі властивостей окремих оксидів. Такі формули мають вигляд:

$$P = \sum P_i m_i, \quad (8.2)$$

де P – властивість скла;

P_i – коефіцієнт дольової участі;

m_i – вміст i -го оксиду у мас., %.

Розрахункові значення показників властивостей є усередненими, їх необхідно коригувати з урахуванням особливостей технології, способу обробки скла.

Густина будівельного скла залежно від складу коливається в межах 2,47...2,56, густина піноскла 0,15...0,80 г/см³. Найменшу густину мають стекла з підвищеним вмістом В₂О₃. Найвищу густину надають стеклам оксиди важких елементів РbО, Ві₂О₃, ThO₂, WO₃ та ін. Густина стекол зменшується з підвищенням температури. Для загартованих стекол густина завжди менша, ніж у вихідних випалених стекол.

Теоретична *міцність* силікатних стекол при стиску дорівнює 7000...12000 МПа, кварцового 1200...2500 МПа, фактична – 500...800 МПа. Така значна різниця пояснюється наявністю на поверхні скла і в його об'ємі подряпин, включень і неоднорідностей.

Зі зменшенням розміру зразків і діаметра скляних волокон зменшується вплив дефектів і міцність скла зростає. Цей ефект масштабного фактору впливає зі статистичної теорії міцності, відповідно до якої при збільшенні розмірів зразків зростає ймовірність появи в них небезпечних дефектів та мікронапружень. Цим пояснюється більш низька міцність масивних скловиробів у порівнянні з міцністю виробів, отриманих витягуванням. У табл. 8.2 наведені значення міцності зразків скла вертикального витягування залежно від його товщини.

Залишкові напруження у склі значною мірою усуваються шляхом *відпалу* – термічної обробки матеріалу, що полягає в його нагріванні до певної температури, витримці і повільному охолодженні.

Таблиця 8.2

Залежність міцності від товщини скла

| Міцність у МПа | Товщина скла, мм | | | | |
|-----------------------------------|------------------|-----|----|----|----|
| | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 |
| При поперечному згині | 49 | 49 | 50 | 52 | 53 |
| При центрально-симетричному згині | 155 | 100 | 80 | 70 | 65 |

Зниження міцності скла викликають характерні дефекти, зумовлені недостатньою однорідністю скломаси (*свілі*), порушеннями технологічних параметрів. Особливо небезпечні свілі, що знаходяться у стані розтягу і розташовані на поверхні виробів.

Для скла характерний вплив “втомленості”, зумовлений тривалою дією навантажень. Безпечне тривале навантаження для скла з урахуванням втомленості приймається значно нижчим розрахункового.

Розвитку мікротріщин сприяють поверхнево-активні середовища і перш за все вода. Вплив середовища зростає зі збільшенням тривалості контактування, температури, величини прикладеного напруження. Встановлено, наприклад, якщо міцність скла на повітрі становить 5,3 МПа, то у воді при 20° С вона знижується до 4,2 МПа, а при підвищенні температури води до 80° С до 3,9 МПа. Найменшу міцність лужно-сілікатне скло має при 200° С. Крім поверхнево-активної дії при підвищених температурах волога має на скло і хімічний вплив. Негативно позначається при цьому також необоротна деформація скла. Збільшення міцності скла відзначається також під впливом таких газів як SO₃ і CO₂.

Певний вплив на міцність скла має його хімічний склад, хоча цей вплив і не такий значний як стан поверхні і наявність на ній дефектів. До оксидів, що збільшують міцність, належать SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, MgO, BaO, TiO₂. Знижують міцність лужні оксиди, PbO. Особливо істотний вплив хімічного складу на міцність скляних волокон і стекол з бездефектною поверхнею. Для них за правилом адитивності з достатньою для практичних цілей точністю (близько 25...30%) можна розрахувати міцність, вихо-

дячи з хімічного складу. При цьому приймають наступні питомі коефіцієнти (на 1% оксиду за масою): SiO_2 – 1,23; B_2O_3 – 0,9; P_2O_5 – 0,76; Al_2O_3 – 1; CaO – 0,2; MgO – 1,1; BaO – 0,62; ZnO – 0,6; PbO – 0,48; Na_2O – 0,6; K_2O – 0,05.

Твердість скла характеризує здатність його поверхні чинити опір проникненню інших тіл. Як і інші види міцності твердість залежить від хімічного складу скла (рис. 8.2) і стану його поверхні. Найбільшу твердість має кварцове скло. До стекел з підвищеною твердістю належать також стекла з вмістом борного ангідриду до 10...12%. Меншу твердість мають стекла з великим вмістом лужних оксидів. Найбільш м'якими є багатосвинцеві стекла.

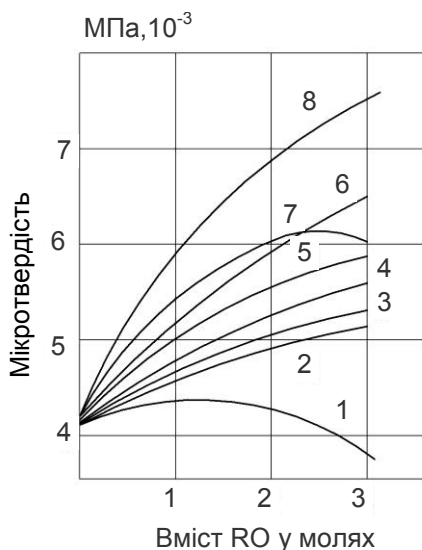


Рис. 8.2. Залежність мікротвердості трикомпонентних силікатних стекел складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$ від вмісту і природи двовалентних оксидів (RO): 1 – PbO ; 2 – BaO ; 3 – CdO ; 4 – ZnO ; 5 – SrO ; 6 – MgO ; 7 – CaO ; 8 – BeO

Твердість скла характеризує його зносостійкість, від нього залежать швидкість і режим процесів шліфування, полірування, свердління та різання скла. Значення твердості стекел коливаються в межах $(4 \dots 10) \cdot 10^3$ МПа. Одним з найбільш прийнятних способів визначення твердості скла є метод визначення мікротвердості шляхом вдавнення алмазної піраміди з квадратною основою при навантаженні не вище 200 г.

Стекла є типово крихкими тілами. Вони практично не здатні до пластичної деформації і відразу руйнуються піс-

ля області пружних деформацій та досягнення граничного навантаження. Ступінь крихкості скла зазвичай оцінюють *ударною в'язкістю*, яка вимірюється роботою, віднесеною до поперечного перерізу зразка, витраченою на ударне руйнування зразка. Ударна в'язкість силікатних стекол змінюється в межах $1,3 \dots 2 \cdot 10^3$ Дж/м².

Для оцінки крихкості скла застосовують також *показник крихкості* n_x , рівний відношенню границі міцності при стиску $R_{ст}$ до роботи при ударному руйнуванні $A_{уд}$:

$$n_x = R_{ст} / A_{уд}. \quad (8.3)$$

Для різних стекол n_x змінюється від 10 до 50.

Введення до складу скла борного ангідриду до 12 мас.% підвищує міцність скла при ударі майже вдвічі. Оксиди SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ збільшують опір удару на 5...20%, BaO дещо зменшує крихкість.

Неорганічні стекла є пружними тілами, підпорядкованими аж до руйнування закону Гука. Значення *модуля пружності* для скла змінюється в межах $(50 \dots 120) \cdot 10^3$ МПа. Листове віконне скло має модуль пружності від $60 \cdot 10^3$ до $70 \cdot 10^3$ МПа, кварцове – від $71 \cdot 10^3$ до $74,5 \cdot 10^3$ МПа. За ступенем впливу на модуль пружності оксиди розташовуються у наступному порядку: BeO > CaO > MgO > SrO > BaO (рис. 8.3). Знижують модуль пружності скла лужні оксиди.

Величина *коефіцієнта Пуассона* (μ), що дорівнює відношенню поперечної деформації зразка (стержня) до його поздовжньої деформації, в залежності від хімічного складу для скла змінюється від 0,11 до 0,3. Для звичайного листового скла $\mu=0,22$.

Існує ряд методів поліпшення механічних та інших властивостей скла: загартовування у повітряному потоці і у спеціальних рідинних середовищах, травлення в плавиковій кислоті, іонний обмін, мікрокристалізація поверхневого шару, армування, триплексування, покриття скла плівками та ін. При загартуванні підвищується опір стекол згину в 4...5 разів, травленні і

покритті плівками в 5...10 разів, мікрокристалізації в 10...15 разів.

$E \cdot 10^{-3}$, МПа

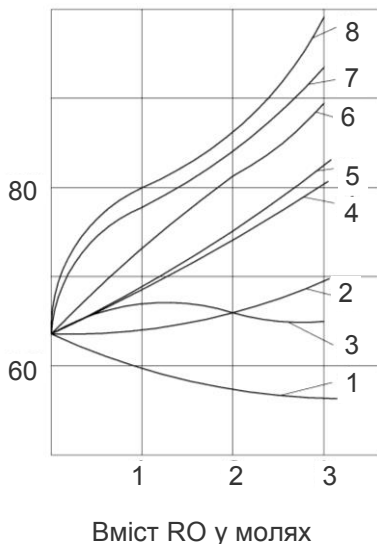


Рис. 8.3. Залежність модуля Юнга для стекол складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$ від вмісту та природи дво валентних оксидів (RO):
 1 – PbO; 2 – BaO; 3 – CdO;
 4 – ZnO; 5 – SrO; 6 – MgO;
 7 – CaO; 8 – BeO

Загартування скла полягає в його нагріванні до $700...900^\circ \text{C}$ і наступному різкому, але рівномірному охолодженні. Явище загартування скла вперше виявили у 17 ст., але для зміцнення скляних виробів у промислових масштабах його почали використовувати в 30-х роках 20 ст. У процесі загартування на поверхні скла виникають рівномірно розподілені стискаючі напруження, що підвищують його границю міцності під дією зовнішніх згинаючих або ударних навантажень. Поверхню скла охолоджують повітрям або деякими органічними, наприклад, кремнійорганічними рідинами. Використовують рідини з високою температурою кипіння, які значною мірою підвищують міцність внаслідок утворення на поверхні скла міцної плівки (при застосуванні кремнійорганічної рідини – плівки з полімеризованого оксиду кремнію).

Порівняльна характеристика основних властивостей звичайних і загартованих листових стекол наведена в табл. 8.3.

За величиною зміцнюючого ефекту не поступається загартуванню спосіб *травлення* поверхні скла розчином плавикової кислоти, при якому розчиняється ослаблений поверхневий шар. Ефективним є також метод тристадійної обробки скла – загарто-

ування в рідині в умовах ультразвукового поля, травлення і потім нанесення захисних покриттів.

Таблиця 8.3

Порівняльна характеристика основних властивостей звичайних і загартованих листових стекол

| Властивості | Скло | |
|--|--|--|
| | звичайне | загартоване |
| Міцність на удар | Витримує удар кулі масою 800 г з висоти 150 мм | Витримує удар кулі масою 800 г з висоти більше 1200 мм |
| Границя міцності при згині в МПа | До 50 | До 250 |
| Пружність | – | Стріла прогину у 4...5 разів більша |
| Термостійкість в °С | 60...70 | До 175 |
| Електропровідність | – | У 2...3 рази вище |
| Густина в г/см ³ | 2,5 | Незначною мірою знижується |
| Коефіцієнт лінійного розширення 10^{-7} , 1/°С | 88...95 | Збільшується незначною мірою |

При методі *іонного обміну* в поверхневому шарі скла створюються напруження стиску в результаті дифузійного заміщення іонів Na^+ лужними іонами, що переходять із сольового розплаву.

Термічні та електричні властивості. Питома *теплоємність* силікатних стекол в інтервалі температур від 0 до 100° С залежно від складу коливається від 0,3 до 1,05 кДж/(кг×° С). Зі збільшенням температури теплоємність стекол зростає при 500° С, орієнтовно складаючи 1,09 кДж/(кг×° С), при 700° С – 1,27 кДж/(кг×° С).

При експлуатації скла і в процесі його отримання важливе значення мають процеси теплопередачі. Вони значною мірою визначаються *теплопровідністю* тобто здатністю скла передавати теплову енергію у напрямку більш низьких температур. У загальному випадку теплопровідність λ визначається з рівняння теплового потоку:

$$Q = \frac{\lambda S \Delta t}{\delta}, \quad (8.4)$$

де S – площа перерізу;

Δt – різниця температур;

δ – товщина.

В інтервалі температур від 0 до 100° С теплопровідність скла залежно від складу складає від 0,6 до 1,34 Вт/(м×° С). Найбільшу теплопровідність має кварцове скло (1,34 Вт/(м×° С). Для будівельного листового скла вона складає 0,87 Вт/(м×° С). Підвищену теплопровідність мають стекла з великою кількістю Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO та CaO . Стекла, що містять багато PbO або BaO , мають низьку теплопровідність. Чим менша теплопровідність скла, тим воно менш теплостійке, однак більш сприйнятливим до загартування. З ростом температури значення λ збільшується, однак ступінь цього збільшення тим менший, чим вища температура. При температурах вище 600...800° теплопровідність скла починає різко зростати в результаті пропускання ним променевої енергії.

Розширення скла при нагріванні характеризують лінійним (α) або об'ємним (β) коефіцієнтами теплового розширення (к.т.р.), що визначають відповідно збільшення довжини або об'єму при нагріванні скла на 1°. У практичних розрахунках приймають $\beta=3\alpha$. Коефіцієнти теплового розширення скла, як і інших твердих тіл, залежать від температури (рис. 8.4) і зазвичай для певного температурного інтервалу вказуються середні їх значення. Коефіцієнт лінійного розширення різних видів скла коливається в дуже широких межах: від $5 \cdot 10^{-7}$ до $120 \cdot 10^{-7}$ 1/град (в інтервалі температур 15...100° С). Найбільше к.т.р. росте під впливом лужних оксидів. Вплив оксидів II групи виражений слабше, а оксидів III групи є неоднозначним. Залежно від складу скла змінюється координаційний стан елементів і зміна к.т.р. може змінюватись від позитивних до негативних значень.

Найменший приріст к.т.р. дають елементи IV групи – SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 . Найнижчий коефіцієнт термічного розширення має кварцове скло ($\alpha=5,85 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹). У звичайних промислових стеклах к.т.р. більше ніж у 10 разів вищий, ніж у кварцового,

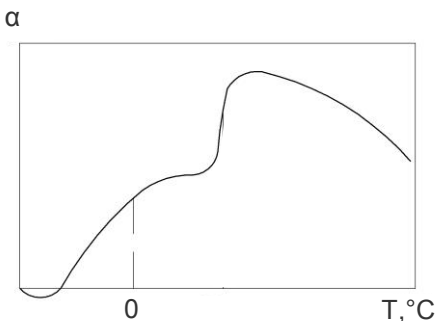


Рис. 8.4. Загальний характер температурної залежності к.т.р. стекол

він коливається від 70 до $90 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. Теплове розширення скла – одна з найбільш важливих його властивостей, яку необхідно враховувати в цілому ряді випадків його практичного застосування, наприклад, при спайці стекол з металами у вакуумній техніці, при підборі глазурі та емалей та ін. З коефіцієнтом термічного розширення скла ті-

сно пов'язана його термостійкість.

Термічна стійкість скла характеризує його здатність витримувати без руйнування різкі зміни температури. Вона вимірюється температурою, на яку можна швидко охолодити скляний зразок без його руйнування.

При різкому охолодженні скла внаслідок неоднакової швидкості охолодження у поверхневих шарах виникають напруження розриву, у внутрішніх – стиску, а при нагріванні – на-впаки. Враховуючи, що руйнування скла починається з поверхні і міцність при стиску у багато разів більша міцності при розриві, різке охолодження скловиробів більш небезпечне, ніж різке нагрівання.

Термічна стійкість різних стекол знаходиться в межах 90...1000° С. Для листового віконного скла, наприклад, вона не вище 90° С, хіміко-лабораторного – 120...140° С, а кварцового – 800...1000° С.

Термостійкість скляних виробів можна розрахувати за емпіричною формулою:

$$\Delta t = 404(\lg K - 0,7), \quad (8.5)$$

де Δt – різниця температур, при якій настає руйнування скла, °С;
 K – коефіцієнт термічної стійкості.

Величину K розраховують за формулою Вінкельмана та Шотта:

$$K = \frac{R_p}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{cd}}, \quad (8.6)$$

де R_p – границя міцності скла при розтягу;

α – коефіцієнт лінійного розширення;

E – модуль пружності;

λ – теплопровідність;

c – питома теплоємність;

d – густина.

Величину Δt можна прямо розрахувати за формулою Г.М.Бартенєва:

$$\Delta t = \frac{3}{2} \frac{\sigma_{3z}(1-\mu)}{\alpha E}, \quad (8.7)$$

де σ_{3z} – границя міцності при згині;

μ – коефіцієнт Пуассона;

α – коефіцієнт лінійного термічного розширення.

З формул (8.5...8.7) випливає, що коефіцієнт термостійкості скла визначається його фізико-механічними властивостями, і особливо коефіцієнтом теплового розширення. З достатньою для практичних цілей точністю можна вважати, що термічна стійкість скла зворотно пропорційна коефіцієнту його лінійного розширення.

Скло є хорошим діелектриком. Особливо високі діелектричні властивості характерні для безлужних баритових стекол.

Електропровідність скла значною мірою залежить від температури. Так, якщо за звичайної температури електропровідність віконного скла складає $10^{-13} \dots 10^{-14}$, Ом⁻¹, то при температурі 1400...1500° С вона становить уже 1,1...0,3 Ом⁻¹. При температурі нижче початку розм'якшення скла його електропровідність χ змінюється залежно від температури відповідно до формули:

$$\chi = Ae^{-\alpha/T}, \quad (8.8)$$

де A та α – постійні, що залежать від хімічного складу скла;

T – температура в $^{\circ}\text{K}$.

У наведеній вище залежності відбивається вплив температури як на число іонів-переносників електрики так і на швидкість їх переміщення.

На електропровідність скла значний вплив має його хімічний і фазовий склад. У міру кристалізації стекл електропровідність їх зменшується. Для кристалічних натрієвих силікатів вона у 10^4 рази нижче електропровідності відповідних стекл.

У структурній сітці скла відносно слабо закріплені лужні іони, вони мають найбільший вплив на електропровідність. Значно менше впливають двовалентні катіони.

На загальну електропровідність скла впливають як об'ємна, так і поверхнева провідність. Утворена на поверхні скла в результаті його гідролізу плівка гелю кремнієвої кислоти адсорбує вологу, яка утворює лужний розчин і зумовлює підвищену електропровідність.

Оптичні властивості. Оптичні властивості скла характеризуються показником заломлення, коефіцієнтами пропускання, поглинання та відбивання світла, а також деякими іншими параметрами.

Під *показником заломлення* (n) будь яких речовин розуміють величину відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі до швидкості розповсюдження у даній речовині. Величина показника заломлення зазвичай зменшується при збільшенні довжини хвилі. Показники заломлення силікатних стекл складають приблизно 1,5...1,9. Зміна швидкості поширення світла змушує його промінь міняти напрям при проходженні через поверхню розділу. Якщо кут падіння світлового променя α , а кут заломлення β , то вони пов'язані між собою співвідношенням:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta. \quad (8.9)$$

Показник заломлення скла залежить, головним чином від його густини: чим вища густина скла, тим менша швидкість поширення світла. На величину n впливає також температура, з її збільшенням показник заломлення зростає.

Коефіцієнти пропускання $K_{пр}$, поглинання $K_{погл}$ та відбивання $K_{відб}$ світла склом визначаються за формулами:

$$K_{пр} = I_{прош} / I_0; K_{погл} = I_{погл} / I_0; K_{відб} = I_{відб} / I_0; \quad (8.10)$$

де $I_{прош}$, $I_{погл}$ та $I_{відб}$ – відповідно величини (інтенсивності) світлового потоку, що пройшов через скло, поглиненого та відбитого склом;

I_0 – світловий потік, падаючий на скло (рис. 8.5).

Сума коефіцієнтів, що характеризують вказані оптичні властивості скла, рівна одиниці: $K_{пр} + K_{погл} + K_{відб} = 1$.

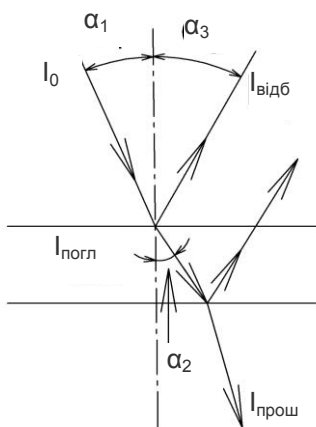


Рис. 8.5. Пропускання, заломлення та відбивання світла на поверхні розділу скло-повітря

Визначення пропускання, відбивання та поглинання світла стеклами проводиться за допомогою різних типів спектрофотометрів. Висока оптична прозорість (коефіцієнт світлопропускання віконного скла 88,1...91,2%) та здатність суттєво змінювати світлозаломлення та світлорозсіювання, а також поглинання у видимій, ультрафіолетовій, інфрачервоній та рентгенівській частинах спектру відрізняють скло від інших твердих тіл. Підвищене світлопропускання в інфрачервоній області спектру має кварцове скло, а найбільше – алюмофосфатні стекла. Висока прозорість в

ультрафіолетовій області властива кварцовому, боросилікатним та бороалюмофосфатним стеклам. Стекла з високим вмістом оксидів свинцю або барію інтенсивно поглинають рентгенівські та гама-промені, а оксидів кадмію та бору – теплові нейтрони. Підвищеною радіаційною стійкістю відрізняються стекла, що містять оксид церію (до 1,5%).

Колір скла залежить від виду барвника, а також валентного та координаційного стану фарбуючого катіона. Барвники можуть надавати жовте (CrO_3 , NiO , Fe_2O_3), зелене (Cr_2O_3 , CuO),

синє (CuO , CoO), фіолетове (NiO , Mn_2O_3), червоно-рубінове (колоїдні мідь або золото) та інші види забарвлення скла.

Обмежена прозорість скла та його оптична неоднорідність забезпечується при *глушінні скла*, що досягається присутністю включень кристалічного, аморфного або газоподібного походження. Ефективними глушниками є TiO_2 , ZrO_2 , PbAs_2O_6 , Sb_2O_3 та ін. Застосування глушника визначається призначенням скла. Якщо потрібні стекла світлотехнічного призначення, що характеризуються значним розсіюванням світла і мінімальним його поглинанням, використовують як глушники фториди кальцію і натрію, показники заломлення яких не набагато відрізняються від показника заломлення основного скла. Для виробництва глушених стекол, що використовуються як облицювальний матеріал, як глушники застосовують ZrO_2 та TiO_2 , показники заломлення яких значною мірою відрізняються від показників заломлення скляної матриці.

Хімічні властивості. За стійкістю до впливу агресивних середовищ скло перевершує більшість інших будівельних матеріалів. Хімічна стійкість скла залежить від складу, стану поверхні скла та природи діючих на нього реагентів.

За механізмом впливу на скло хімічні реагенти поділяють на дві групи. До першої входять вода, розчини кислот і солей. Під їх впливом з поверхневого шару скла видаляються лужні компоненти, які переходять у розчин. У результаті гідролізу лужних силікатів на поверхні скла утворюється кремнеземиста плівка, збагачена важкорозчинними гідроксидами. Ця кремнеземиста плівка гальмує подальшу корозію і визначає високу хімічну стійкість скла до реагентів першої групи.

Для багатолужних стекол при тривалій дії вологої атмосфери можливе помутніння (вивітрювання). Ступінь руйнування скла водою визначається швидкістю гідролізу силікатів на його поверхні, а також швидкістю дифузії води та продуктів хімічного руйнування скла через захисну кремнеземисту плівку. Якщо луги, що утворюються в результаті гідролітичного розпаду силікатів, не видаляються з поверхні скла, то починається процес більш глибокого його хімічного руйнування.

Найбільший вплив на підвищення водостійкості стекол мають оксиди IV групи елементів: SiO_2 , TiO_3 , ZrO_2 . Найбільше знижують водостійкість скла оксиди I групи.

Стекла звичайних складів стійкі до дії кислот, крім плавикової і фосфорної. Інтенсивність руйнування скла у кислотах зростає зі зменшенням рН до 1,5 приблизно пропорційно логарифму концентрації. У дуже концентрованих розчинах руйнування скла сповільнюється. При рівних рН за силою агресивного впливу розчини різних кислот розташовуються відповідно до значень констант дисоціації.

Підвищення стійкості стекол до кислот досягається шляхом збільшення вмісту в них SiO_2 та Al_2O_3 (до 25%) або при введенні до їх складу діоксидів цирконію та титану.

Друга група реагентів, які впливають на скло - розчини гідроксидів і карбонатів лужних і лужно-земельних металів, фосфорна та плавикова кислоти. Під їх дією відбувається руйнування кремнійкисневого каркасу скла. При цьому захисний шар не утворюється і руйнування скла відбувається з постійною і помітною швидкістю. Корозія силікатних стекол під впливом реагентів другої групи приблизно у 100 разів вища, ніж першої. Корозійний вплив плавикової кислоти на скло використовується у техніці для травлення поверхні скла з метою його декорування та полірування.

Стійкість стекол до лугів зростає з підвищенням вмісту в них CaO , а також при введенні ZrO_2 і BeO .

До дії плавикової кислоти порівняно стійкі безлужні алюмофосфатні та бороалюмофосфатні стекла, що містять оксиди берилію, магнію, цинку.

Підвищення температури підсилює корозію скла. В інтервалі до 100°C при підвищенні температури на кожні 10° корозія прискорюється приблизно вдвічі.

Істотно покращувати стійкість скла можуть різні поверхневі покриття. Для підвищення хімічної стійкості скла використовують поверхневу обробку виробів кислотами або розчинами деяких солей з подальшим нагріванням до $400...450^\circ \text{C}$. При такій обробці утворюється захисна поверхнева кремнеземиста плівка, яка збільшує хімічну стійкість скла у десятки разів.

8.3. Склокристалічні матеріали

Склокристалічні матеріали отримують кристалізацією скла або кам'яного розплаву відповідного хімічного складу. Їх поділяють на матеріали з переважанням склоподібної або кристалічної фази.

До першої групи входять склокристалічні матеріали, вміст склоподібної фази в яких перевищує, як правило, 70%. До них належить ряд таких оздоблювальних матеріалів як сігран (синтетичний граніт), марблінг та скломармур, авантюринове скло, склокремнезит. Вони застосовуються зазвичай у вигляді плиток для зовнішнього та внутрішнього облицювання будівель і споруд різного призначення. У цю групу входять також декоративна склокрихта, килимо-мозаїчна плитка та смальта (рис. 8.6).



Рис. 8.6. Скляна смальта

Основними представниками другої групи склокристалічних матеріалів є ситали. *Ситали* – (термін утворений зі слів скло і кристали) – матеріали, що мають мікрокристалічну структуру і одержані спрямованою кристалізацією стекол спеціальних складів. Ситали поділяють на дві групи: технічні та на основі гірських порід і промислових відходів. Технічні ситали класифікують за призначенням (хімічно- та зносо-стійкі, оптичні, термостійкі, електроізоляційні та ін.) і за хімічним складом (сподуменові, кордієритові, борносвинцеві, борнобарієві та ін.). Група ситалів на основі промислових відходів і гірських порід складається в основному з шлакоситалів і петроситалів.

Виробництво ситалів базується на спрямованій каталітичній кристалізації стекол. На практиці знайшов застосування метод штучного введення домішок, що полегшують кристалізацію розчину або розплаву.

До неметалічних каталізаторів належить велика група різних хімічних сполук – оксиди, сульфіді, фосфати, фториди та ін.

Технологічними етапами отримання виробів з ситалів є: приготування шихти, що містить каталізатор кристалізації; варіння скла і формування виробів; кристалізація скла шляхом спеціальної термічної обробки при температурах скління (600...950° С); при необхідності – відпал виробів.

Існує велика кількість спеціальних видів ситалів: ситало-цементи; прозорі ситали; ситали, що поглинають нейтрони; кольорові ситали та ситалоемалі; високовогнетривкі ситали; фото-ситали.

Широкого поширення набуло виробництво (рис. 8.7) і застосування ситалів на основі промислових відходів і гірських порід і перш за все – *шлакоситалів*.

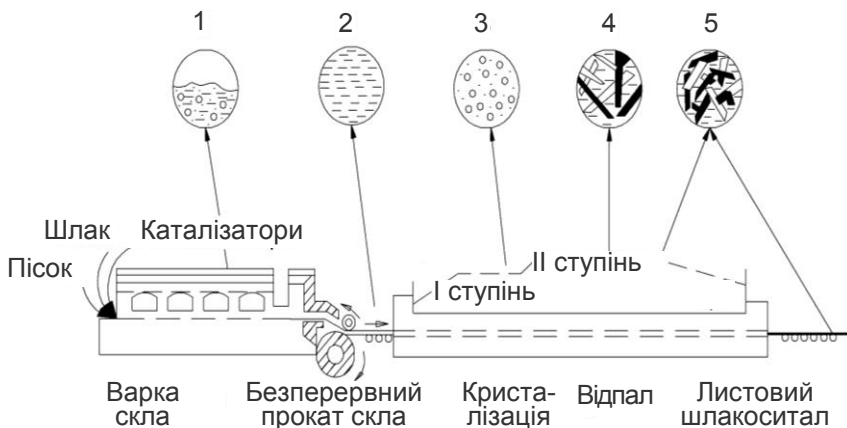


Рис. 8.7. Схема отримання шлакоситалу: 1 – скломаса; 2 – скло $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$; 3 – центри кристалізації; 4 – волластоніт $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, склофаза; 5 – волластоніт $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, склофаза

Шлакоситал на 60...70% складається з кристалічної фази, окремі зерна якої оточені та зцементовані прошарком залишкового скла. Розмір кристалів не перевищує 0,5...1 мкм. Досить

малі розміри кристалів, невеликі відмінності в коефіцієнтах термічного розширення і густинах кристалічної і склоподібної фаз, хороше зчеплення кристалів зі скловидною зв'язкою забезпечують підвищені міцнісні та антикорозійні властивості матеріалу.

Розроблені склади шлакоситалів на основі доменних шлаків, шлаків кольорової металургії, конвертерних шлаків, шлаків фосфорного виробництва. За видом основної кристалічної фази, що виділяється в процесі каталітичної кристалізації, шлакоситали поділяються на наступні типи: волластонітові, піроксенові, анортитові, мелілітові, форстеритові.

Дешевими склокристалічними матеріалами є також золо- і петроситали, які одержують на основі паливних зол або різних гірських порід. *Золоситали* мають підвищені фізико-механічні властивості і можуть бути використані як міцні зносостійкі матеріали у будівництві і різних галузях промисловості. *Петроситали* мають більш високі властивості у порівнянні з кам'яним литвом, меншу пористість, більш дрібнозернисту структуру, підвищену механічну міцність та хімічну стійкість.

Ситали мають тонкозернисту полікристалічну структуру (рис. 8.8), головна відмінність якої від структури тонкозернистої кераміки полягає в тому, що розмір зерен ситалів у багато разів менший, ніж розмір кристалів кераміки. Так, якщо розмір зерен кераміки після спікання складає 10...20 мкм, то у ситах він знаходиться в межах 1...0,02 мкм. У структурі ситалів відсутні пори, пустоти та інші грубі дефекти, характерні для кераміки.

Властивості ситалів значною мірою залежать від співвідношення фаз скло – кристал. З ростом ступеня закристалізованості ситалів збільшується їх густина. З урахуванням типу кристалів, що виділяються, вона коливається від 2300 до 6000 кг/м³.

Ситали мають більш високу міцність порівняно зі склом і більшістю керамічних матеріалів. На міцність впливає речовинний склад, кількість і розмір кристалічних зерен. Границя міцності при згині коливається від 30 до 250 МПа.

На величину міцності ситалів впливають режим термообробки, стан поверхні, температура. З підвищенням останньої міцність ситалів монотонно зменшується, хоча і залишається

при цьому більшою ніж міцність скла при одній і тій же температурі.

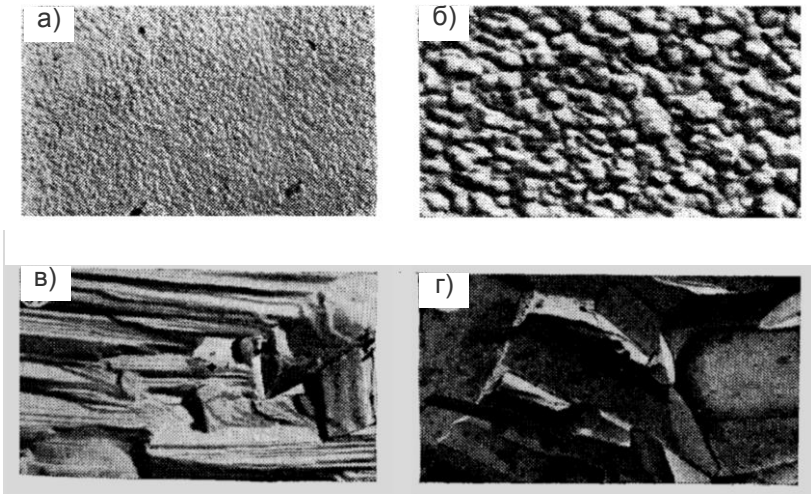


Рис. 8.8. Електронно-мікроскопічні знімки скла системи $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ у процесі кристалізації (витримка при кожній температурі 2 год; $\times 11500$)
а – вихідне скло; б – скло при температурі 700°C ;
в – 1000°C ; г – 1100°C

Модуль пружності ситалів вищий ніж у вихідного скла. Він є адитивною функцією модулів пружності кристалічних і склоподібних фаз. Для ситалів характерні також значно вищі ніж у стекл показники твердості, зносостійкості і опору до стирання.

Перехід скла в закристалізований стан викликає значне збільшення електричного опору. Діелектрична проникність більшості ситалів мало змінюється з частотою струму. У порівнянні з керамічними матеріалами і склом ситали мають більш високу електричну міцність, тобто здатність діелектрика витримувати без руйнування і втрати ізоляційних властивостей вплив електричного поля високої напруги.

Для ситалів характерний широкий діапазон можливих коефіцієнтів теплового розширення, які визначаються їх фазо-

вим складом. Існують склокристалічні матеріали як з від'ємним, так і з великим позитивним коефіцієнтом. Завдяки підвищеній міцності ситали мають і підвищену термостійкість. Так, наприклад, ситал з температурним коефіцієнтом лінійного розширення близько $(5...10) \cdot 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ витримує тепловий удар у 700°C .

У будівництві ситали застосовують для виготовлення самонесучих панелей, перегородок, плит та блоків для облицювання стін, мощення доріг, огорож балконів, сходових маршів, хвилястої покрівлі, санітарно-технічного обладнання та ін. Ситали застосовують для футеровок ємностей хімічної, гірничорудної та інших галузей промисловості, труб, високовольтних ізоляторів та ін.

До склокристалічних матеріалів, що застосовуються в будівництві, можна віднести нарівні з ситами *кам'яне і шлакове литво* – матеріали, отримані плавленням вивержених або осадових гірських порід і шлаків, розливанням розплаву у форми і термічною обробкою виробів з метою проходження кристалізації і зняття напружень. Стираність виробів з кам'яного литва у 3...5 разів менша ніж граніту і становить $0,016...0,1 \text{ г/см}^2$, а границя міцності при стиску – 200...400 МПа.

Основними видами кам'яних литих виробів є плити, труби та інші деталі, призначені для роботи в суворих кліматичних і експлуатаційних умовах. З розплавлених металургійних шлаків відливають камені для доріг і підлог промислових будівель, тюбінги, труби та ін. За зносостійкістю, жаростійкістю та рядом інших властивостей шлакове лиття перевищує залізобетон і сталь.

9. МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ

Мінеральні в'язучі матеріали можна віднести до групи основних будівельних матеріалів. На їх базі виробляються наймасовіші матеріали для будівництва – бетони і розчини, залізобетонні та інші будівельні вироби і конструкції, якість яких має вирішальне значення при зведенні будівель і споруд. Маючи багатовікову історію, технологія мінеральних в'язучих матеріалів і матеріалів на їх основі, практика їх застосування динамічно розвиваються, ґрунтуючись на досягненнях хімічної та будівельної технології, фундаментальних і прикладних наук.

9.1. Класифікація в'язучих матеріалів

Сукупність в'язучих речовин, тобто речовин, що мають здатність зв'язувати різnorідні компоненти, тверднути і створювати монолітні матеріали з композиційною структурою, можна розділити на два великі класи – *неорганічні* та *органічні* залежно від складу хімічних сполук, що входять до них. У даній книзі розглядаються неорганічні або мінеральні в'язучі матеріали, які найбільш широко застосовуються в будівництві.

На сьогодні запропоновано ряд класифікацій мінеральних в'язучих матеріалів, заснованих на різних визначальних ознаках.

Залежно від умов тверднення в'язучі матеріали поділяють на повітряні, гідралічні й автоклавного тверднення.

Повітряні в'язучі можуть тверднути, набирати міцність і тривало зберігати її лише на повітрі. До цієї групи відносяться гіпсові і магнезіальні в'язучі, повітряне будівельне вапно, рідке скло.

Гідралічні в'язучі здатні тверднути, набирати міцність і тривало зберігати її як у повітряному, так і у водному середовищі. Ця група в'язучих має більш універсальне значення. До неї відносяться портландцемент і глиноземистий цемент, їх різновиди, гідралічне вапно і романцемент, змішані в'язучі на основі вапна, гіпсу, портландцементу, шлаків, золи та інших мінеральних компонентів.

В'язучі автоклавного тверднення тверднуть при тиску насиченої пари, що досягається в автоклавах. До них відносяться суміші вапна чи портландцементу і малоактивних за звичайних умов тверднення мінеральних матеріалів, наприклад, кварцового піску, шлаків, зол та ін.

Мінеральні в'язучі матеріали твердіють за гідратаційним, контактено-конденсаційним, коагуляційним та поліконденсаційним механізмом.

В'язучі гідратаційного тверднення тверднуть після змішування водою внаслідок реакцій гідратації і гідролізу. В результаті утворюються малорозчинні новоутворення гідратів, що призводить до формування штучних каменеподібних тіл. Гідратаційний механізм тверднення характерний для більшості мінеральних в'язучих речовин, що використовуються у будівництві.

Контактно-конденсаційний механізм тверднення характерний, зазвичай, в умовах пресування деяких гідратованих продуктів, коли в результаті поверхневих явищ між макрочастками речовин аморфної або нестабільної кристалічної структури, що контактують, без зміни хімічного складу вихідної речовини утворюється міцний водостійкий камінь.

Коагуляційний механізм тверднення полягає у формуванні висококонцентрованої колоїдної маси при видаленні з деяких вискодисперсних речовин, таких як глини вільної води, прояві капілярних сил і утворенні при цьому каменеподібного матеріалу.

Поліконденсаційний механізм характерний для мінеральних в'язучих на основі рідкого скла, фосфатних і сірчаних цементів. Тверднення таких в'язучих відбувається внаслідок реакцій поліконденсації, що супроводжуються синтезом міцного штучного каменю.

При необхідності в'язучі класифікують також за хімічним складом (вапняні, магнезійні, силікатні, фосфатні та ін.); речовинним складом (гіпсові, шлакові, портландцементні та ін.); визначальними технологічними операціями (випалювальні, безвипалювальні); характерними властивостями (швидкотверднучі, високоміцні, кислотостійкі та ін.).

9.2. Гіпсові в'яжучі

До гіпсових відносять в'яжучі матеріали, основними компонентами яких є напівводний гіпс або ангідрит. Гіпсові в'яжучі відомі і застосовуються у будівництві з давніх часів. В останні роки, завдяки низькій енергоємності, широкому розповсюдженню гіпсової сировини, унікальним фізико-механічним властивостям, можливості організації виробництва виробів на поточних автоматизованих технологічних лініях значення гіпсових в'яжучих зростає.

Найбільш поширене застосування будівельного гіпсу, що складається, в основному, з $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, який отримують в результаті теплової обробки різних сировинних матеріалів і їх попереднього або наступного помелу.

Залежно від температури випалу гіпсові в'яжучі поділяють на *низьковипалювальні* і *високовипалювальні*.

Низьковипалювальні в'яжучі одержують при температурі $140\text{--}180^\circ\text{C}$, а високовипалювальні – при $650\text{--}1000^\circ\text{C}$. До низьковипалювальних відносять: будівельний гіпс, високоміцний або технічний гіпс, формувальний і медичний гіпс. До високовипалювальних в'яжучих належать ангідридні цементи, а також естріх-гіпс.

Витрата палива на виготовлення однієї тонни будівельного гіпсу більш ніж у 4 рази, а сумарні витрати енергії майже у 5 разів (табл. 9.1) нижче, ніж на виробництво однієї тонни портландцементу. Вироби, що випускаються на основі гіпсових в'яжучих, відрізняються гігієнічністю, порівняно невеликою середньою густиною, високою тепло-і звукоізолюючою здатністю, вогнестійкістю, архітектурною виразністю, високими техніко-економічними показниками.

Особливо широке застосування гіпсові в'яжучі знаходять у виробництві різних сухих будівельних сумішей, гіпсокартонних і гіпсоволокнистих листів, гіпсобетонних виробів, оздоблювальних матеріалів.

Таблиця 9.1

Витрата палива і енергії на виробництво 1 т в'язучих

| В'язуче | Паливно-енергетичні витрати | | Сумарні витрати енергії у переведенні на умовне паливо, кг |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| | паливо, кг умовного палива | Електроенергія, Квт·год. | |
| Портландцемент | 176 | 108 | 215 |
| Вапно | 196 | 23 | 204 |
| Гіпс високоміцний з фосфогіпсу | 56 | 87 | 87 |
| Те ж, з природної сировини | 47 | 21 | 55 |
| Гіпс будівельний з природної сировини | 39 | 22 | 47 |

Основні напрямки застосування гіпсових в'язучих наведені в табл. 9.2.

Таблиця 9.2

Області застосування гіпсових в'язучих речовин

| Вид в'язучих | Область застосування |
|---|---|
| <i>Неводостійкі (повітряні) гіпсові в'язучі речовини</i> | |
| Будівельний гіпс | Виготовлення будівельних розчинів, виробів і деталей, а також для отримання змішаних гіпсових в'язучих |
| Формувальний, високоміцний гіпс | У керамічній (фарфоро-фаянсовій) промисловості для виготовлення форм. Для виготовлення декоративних та архітектурних деталей, для стяжок підлог, що самовирівнюються, будівельних розчинів. Для отримання змішаних гіпсових в'язучих. |
| Ангідритовий цемент (ангідритове в'язуче) Естріх-гіпс або високовипалювальний гіпс | Мурувальні розчини, влаштування стяжок під підлоги, виготовлення будівельних виробів і деталей, виготовлення штучного мармуру. Для отримання змішаних ангідритових в'язучих. |

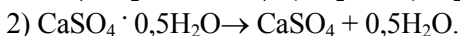
Продовження табл. 9.2

| Вид в'язучих | Область застосування |
|--|--|
| <i>Водостійкі змішані гіпсові в'язучі речовини</i> | |
| Гіпсоцементно-пуцоланові та гіпсоцементношлакові в'язучі | Виготовлення будівельних розчинів і бетонів, здатних до гідравлічного твердіння; виготовлення будівельних виробів, деталей і конструкцій, в тому числі несучих; влаштування стяжок під підлоги, що самовирівнюються та ін. |
| Композиційні гіпсові в'язучі | |
| Композиційні ангідритові в'язучі | |
| Гіпсовапняношлакові в'язучі | Виготовлення дрібноштучних будівельних виробів і розчинів |

Дегідратація двоводного гіпсу та тверднення гіпсових в'язучих. Основною технологічною операцією виробництва гіпсових в'язучих є теплова обробка матеріалів, що містять двоводний гіпс (дигідрат).

При тепловій обробці двоводного гіпсу, що міститься в основному сировинному матеріалі – гіпсовому камені, утворюється ряд хімічних сполук, що відрізняються складом і особливостями кристалічної структури. Вид сполук залежить від температури і середовища, в якому здійснюється процес термообробки. Він може проходити в атмосфері ненасиченої або насиченої водяної пари, а також в рідкому середовищі. Якщо апарати для випалу зв'язані з атмосферою кристалізаційна вода з гіпсу виділяється в пароподібному вигляді, якщо апарати герметичні (автоклави) – вода виділяється в крапельно-рідкому стані.

При нагріванні процес дегідратації двоводного гіпсу проходить у 2 стадії:



У рідкому середовищі, а також в середовищі насиченої пари – температура I-ї стадії – 115° С, у середовищі ненасиченої пари – 107° С.

В атмосфері насиченої пари або в рідкому середовищі в результаті першої стадії дегідратації гіпсу утворюється α - напівгидрат (α -CaSO₄·0,5H₂O), який складає високоміцний (технічний)

ginc. Кристали α -напівгідрату мають чітку форму, відносно крупні, мають мало дефектів.

В атмосфері ненасиченої пари в результаті виділення з гіпсу кристалізаційної води в пароподібному стані утворюється β -напівгідрат (β -CaSO₄·0,5H₂O). Кристали β -напівгідрату більш дисперсні, мають високу питому поверхню, велику кількість дефектів в кристалічній решітці. При замішуванні з водою β -напівгідрат вимагає більшу кількість води ніж α -напівгідрат, чим і пояснюється нижча міцність штучного каменю на його основі. З кристалів β -напівгідрату переважно складається *будівельний гіпс* рядових марок.

Для утворення гіпсового тіста нормальної густини на основі α -напівгідрату потрібно 40...50% води, а на основі β -напівгідрату – 60...70%. Гіпсовий камінь з α -напівгідрату значно міцніший ніж з β -напівгідрату внаслідок нижчої пористості.

Процес отримання напівгідрату – ендотермічний. Для утворення α -напівгідрату потрібно приблизно 89 кДж/моль тепла, а для β -напівгідрату – 85 кДж/моль. При подальшому підвищенні температури відбувається повне зневоднення гіпсу і кристалізація ангідриту з переходом його в нерозчинну форму і розкладанням.

Класична схема перетворення гіпсового каменю при нагріванні запропонована Д.С. Белянкіним і Л.Г. Бергом (рис. 9.1).

Результати подальших досліджень показали, що до самостійних модифікацій слід віднести: двоводний гіпс, напівводний гіпс (напівгідрат), розчинний ангідрит і нерозчинний ангідрит.

Багато дослідників вважають, що α - і β -напівгідрати сульфату кальцію не мають відмінностей в кристалічній решітці, а їх особливості пояснюються неоднаковим ступенем дисперсності кристалів. Більша дійсна поверхня частинок β -напівгідрату призводить до їх більшої водопотреби, підвищеної швидкості гідратації і прискореного тужавлення.

Більш високу водопотребу, ніж напівгідрати, має *розчинний ангідрит*, відповідно прискорюється його тужавлення і знижується міцність. При подальшому нагріванні кристалічна решітка розчинного ангідриту перебудовується і утворюється *нерозчинний ангідрит*, який практично не тужавіє і не твердне. При темпера-

турі 750...1000° С починається часткове розкладання, а при температурі понад 1450° С йде плавлення і швидке розкладання ангідриду за реакцією:

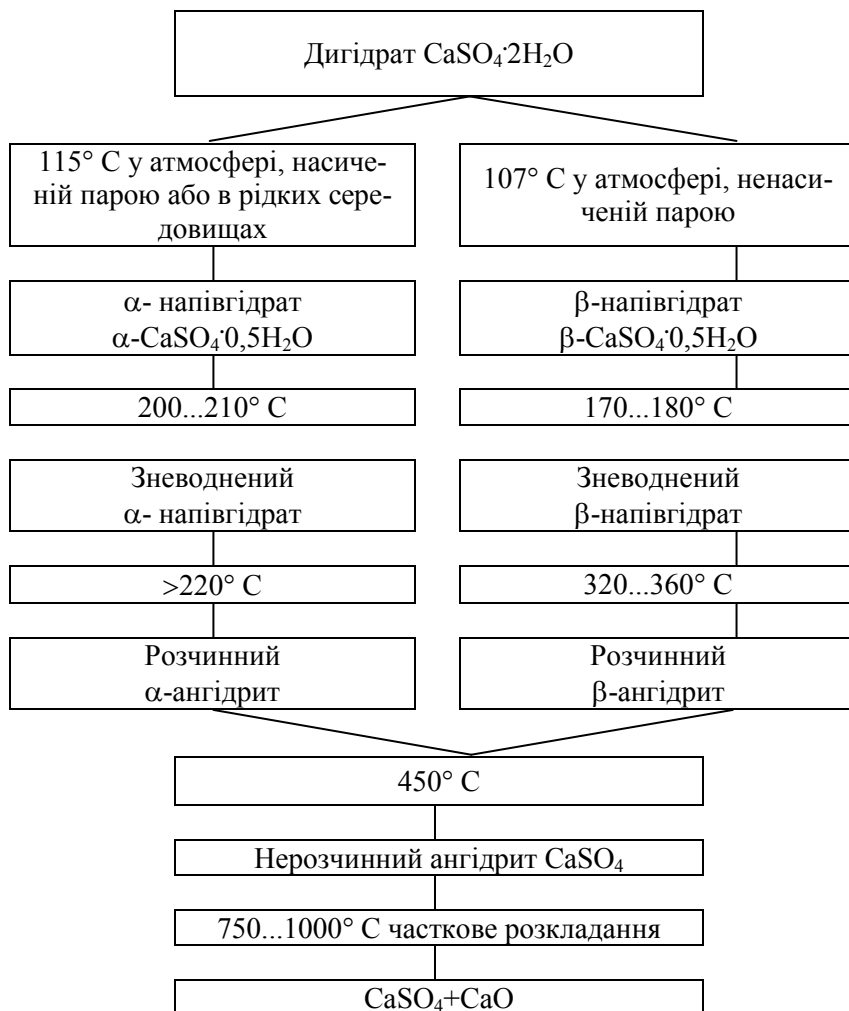


Рис. 9.1. Схема перетворень $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагріванні

Тверднення гіпсових в'язучих є результатом складних фізико-хімічних процесів гідратації і структуроутворення, що призводять до формування штучного каменю. Для гіпсових в'язучих, що складаються переважно з напівгідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, визначальним хімічним процесом при твердненні є реакція гідратації і утворення дигідрату:



Ця реакція екзотермічна, як і інші реакції гідратації, на 1 моль напівгідрату виділяється 19,3 кДж тепла, на 1 кг – 133 кДж. Тепловий ефект реакції використовується для самовисушування затверділого гіпсу, хоча в більшості випадків тепла, що виділяється, не вистачає, аби відмовитися від спеціальної операції сушки. Хімічна реакція гідратації не пояснює повністю, чому ж все-таки гіпс твердне. Разом з хімічними реакціями тверднення гіпсу як і інших в'язучих речовин супроводжується складними фізико-хімічними процесами.

Перша теорія тверднення гіпсових в'язучих речовин була запропонована французьким хіміком Ле Шательє в 1887 р. Вона і в наш час використовується при поясненні механізму тверднення гіпсу та інших в'язучих. Ле Шательє вперше встановив, що розчинність дигідрату значно нижча ніж напівгідрату, для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вона складає приблизно 2 г/л; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – 8 г/л, тобто в 4 рази менше. При замішуванні водою за Ле Шательє відбувається спочатку розчинення напівгідрату, потім проходить реакція гідратації, утворюється розчин насичений по відношенню до напівводного гіпсу і перенасичений по відношенню до дигідрату. Перенасичений розчин є нестабільним, з нього випадають кристали двоводного гіпсу і нові порції $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ розчиняються у воді. Процес розчинення $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ йде до тих пір, поки напівгідрат повністю не прореагує з водою. Утворювані кристали $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ростуть, переплітаються, зростаються між собою, що за Ле Шательє і пояснює синтез штучного гіпсового каменю. Цю теорію називають *кристалізаційною*, тому що відповідно до неї основними при твердненні є процеси розчинення напівводного і кристалізації двоводного гіпсу.

Згідно теорії Ле Шательє набір міцності завершується після повного проходження процесів гідратації і кристалізації двоводного гіпсу, але на практиці набір міцності гіпсу триває значно довше. Кристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ завершується через 20...30 хв., а набір міцності затверділого гіпсу після висушування.

Друга класична теорія тверднення розроблена німецьким вченим В. Міхаелісом, який запропонував колоїдний механізм тверднення в'язучих речовин (*колоїдна теорія*). За Міхаелісом вода безпосередньо взаємодіє з поверхнею напівгідрату без розчинення (за *топохімічною схемою*). При цьому утворюються гелеподібні оболонки на вихідних частках. Колоїдний розчин (*гель*), що утворився, висихає і набуває певної міцності. Теорія Міхаеліса має значно меншу кількість прибічників, ніж теорія Ле Шательє. Дослідження, що виконані із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів показали, що затверділий гіпсовий камінь є кристалічним зростком.

О.О. Байков створив об'єднану *колоїдно-хімічну* теорію тверднення в'язучих матеріалів. За теорією Байкова процес тверднення гіпсу складається з 3-х етапів:

1. Розчинення напівгідрату у воді (цей період досить короткий і триває до початку тужавлення);
2. Колоїдація – утворення колоїдної маси, коли вода взаємодіє з вихідним матеріалом без розчинення; впродовж цього етапу проходить реакція гідратації і утворення найдрібніших кристалів двоводного гіпсу;
3. Перекристалізація – укрупнення дрібних кристалів дигідрату, що супроводжується зростанням міцності тверднучого матеріалу.

Кінцева міцність штучного каменю залежить від інтенсивності і співвідношення конструктивних і деструктивних процесів, що відбуваються при твердінні в'язучого..

Глибокі дослідження процесів тверднення гіпсу виконані П.О. Ребіндером, Е.Е. Сегаловою, А.Ф. Полаком, В.Б. Ратіновим та ін.

Відповідно до сучасних експериментальних даних розвиток структури тверднення гіпсу протікає у два етапи. Протягом

першого формується каркас кристалізаційної структури з виникненням контактів зрощення між кристалами новоутворень. Протягом другого етапу відбувається обростання каркасу і зростання кристалів, що його складають. Це призводить до підвищення міцності, але за певних умов може бути і причиною появи внутрішніх напружень. Найбільша кінцева міцність обумовлюється виникненням кристалів новоутворень достатньої величини при мінімальних напруженнях, які супроводжують формування і розвиток кристалізаційної структури.

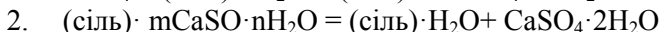
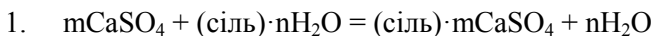
Для регулювання швидкості тверднення гіпсових в'язучих і його першої стадії – тужавлення, коли гіпсове тісто втрачає пластичність і здатне витримувати деяке мінімальне навантаження при випробуванні на приладі Віка, застосовують різні добавки.

Найбільш поширена класифікація добавок, що регулюють строки тужавлення, запропонована В.Б. Ратіновим і Т.Й. Розенберґ. Згідно цієї класифікації добавки залежно від механізму їх дії поділяють на 4 групи:

1. Речовини, що впливають на розчинність напівгідрату і дигідрату і не вступають з ними в хімічну взаємодію. Якщо добавки підвищують розчинність напівгідрату, то вони прискорюють тужавлення. Зворотний ефект досягається, якщо добавки підвищують розчинність дигідрату або зменшують розчинність напівгідрату. До прискорювачів тужавлення відносяться зазвичай сильні електроліти: NaCl , CaCl_2 , CaBr_2 , Na_2CO_3 , сповільнювачів – слабкі електроліти і неелектроліти (аміак, етанол). Для добавок першої групи характерний “поріг ефективності” – їх гранична концентрація, при якій досягається максимальний ефект.
2. Речовини, що хімічно взаємодіють з напівгідратом (наприклад, солі борної і фосфорної кислот) і створюють важкорозчинні плівки. Вони уповільнюють тужавлення і пасивують тверднення гіпсу.
3. Речовини, що є центрами кристалізації, (наприклад, двоводний гіпс та ін.). Вони прискорюють тверднення і також, як добавки першої групи, мають “поріг ефективності”.

4. Органічні поверхнево-активні речовини, які адсорбуються на поверхні в'язучих і зменшують швидкість реакції гідратації і утворення зародків кристалів (наприклад, лігно-сульфонати лужних і лужно-земельних металів, кератиновий сповільнювач та ін.).

Для гіпсових в'язучих, що складаються переважно з ангідриду, процес гідратації проходить за складнішою схемою, ніж для напівгідратних в'язучих, хоча кінцевим продуктом гідратації є також дигідрат сульфату кальцію. За П.П. Будніковим при гідратації ангідриду у присутності активізуючої добавки утворюється спочатку комплексна сіль, яка розпадається з утворенням дигідрату:



Тверднення *гіпсоцементнопуцоланових* (ГЦПВ), *гіпсоцементношлакових* (ГЦШВ), а також *композиційних гіпсових в'язучих низької водопотреби* полягає в утворенні поряд з двоводним гіпсом, який створює каркас первинної структури, гідратованих мінералів цементу – гідросилікатів, гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінатів і гідросульфферитів. При цьому пуцоланові (шлакові) добавки, що є у складі в'язучих, хімічно зв'язуючи продукт гідролізу клінкерних мінералів – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і зменшуючи таким чином його концентрацію в тверднучому в'язучому, запобігають утворенню високоосновних гідроалюмінатів і гідроферитів і забезпечують перехід трьохсульфатної форми гідросульфоалюмінату – *етрингіту* ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) в односульфатну ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). При цьому відбувається зменшення об'єму в 1,58 рази, що знижує напруження розтягу, які можуть виникати при утворенні етрингіту в початкові терміни.

ГЦПВ і ГЦШВ запропоновані О.В. Волженським та Р.В.Іваннковою в результаті вивчення процесів тверднення композицій відповідних компонентів. Ними було встановлено, що необхідна кількість активної мінеральної добавки у водній суспензії, що містить добавку, напівводний гіпс і портландцемент, має бути такою, аби концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в перерахунку на CaO не перевищувала 1,1 і 0,85 г/л відповідно через 5 і 7 діб.

Вміст портландцементу у складі в'язучих встановлюється з урахуванням передбачуваних умов служби в кількості 15...20% при відносній вологості 70...80% і 25...30% при тривалому перебуванні у вологому середовищі.

Композиційні гіпсові в'язучі низької водопотреби включають гіпсове в'язуче (60...85%) і органо-мінеральний модифікатор, що складається з портландцементу, активних мінеральних добавок, суперпластифікатора та при необхідності інших добавок, які піддають механічній активації в помольному агрегаті. Механічна активація сприяє підвищенню швидкості і ступеню гідратації портландцементу, прискореному зв'язуванню гідроксиду кальцію і, внаслідок цього, збільшення щільності і міцності затверділого композиційного в'язучого.

Властивості гіпсових в'язучих. Гіпсові в'язучі речовини використовуються у вигляді порошків певної тонкості подрібнення. Для низьковипалювальних гіпсових в'язучих – будівельного та високоміцного гіпсу – густина знаходиться в діапазоні 2,60...2,75 г/см³, насипна густина в пухкому стані – 800...1100, ущільненому 1250...1450 кг/м³. Ангідридні в'язучі мають більш високу густину – 2,8...2,9 г/см³. Їх насипна густина в пухкому стані 900...1100 кг/м³, в ущільненому 1300...1700 кг/м³.

Виготовляють напівгідратні гіпсові в'язучі грубого помелу (I) з максимальним залишком на ситі №02 – 23%, середнього помелу (II) – 14% і тонкого помелу (III) – 2%. Для гіпсоцементнопуцоланових в'язучих залишок на ситі №02 повинен бути не більше 15%. Для ангідридових в'язучих тонкість помелу, так як і для портландцементу, оцінюють за залишком на ситі №008. Він не повинен перевищувати 15%, а для естріх-гіпсу – 5%. При визначенні методом повітропроникності питома поверхня гіпсових в'язучих коливається в межах 300...500 м²/кг.

Визначальними якісними показниками гіпсових в'язучих є водопотреба, строки тужавлення, міцність.

Водопотреба гіпсових в'язучих речовин визначається водогіпсовим відношенням, необхідним для отримання тіста нормальної густоти, тобто такого, що має деяку стандартну консистенцію.

Для будівельного і високоміцного гіпсу стандартна консистенція характеризується розпливом тіста на віскозиметрі Суттарда, який знаходиться в межах 180 ± 5 мм. Нормальна густота тіста для будівельного гіпсу досягається при 50...70% води, високоміцного 30...40%.

Для ангідритових в'язучих нормальна густота визначається як і для портландцементу – приладом Віка. Вона становить 30...35%.

Теоретично для гідратації напівводного гіпсу потрібно 18,6% води. Вся надлишкова вода, необхідна для забезпечення потрібної консистенції, утворює пори, що знижують міцність затверділого гіпсу.

На водопотребу гіпсових в'язучих впливає, перш за все, їх модифікаційний склад, форма і розміри кристалів. Вона зростає в ряду: α -напівгідрат – β -напівгідрат – розчинний ангідрид. Водопотреба гіпсу дещо збільшується з підвищенням тонкості подрібнення, однак при цьому слід враховувати одночасно позитивний вплив підвищеної тонкості подрібнення в'язучого на структуроутворення і міцність гіпсу.

При введенні ряду добавок до складу гіпсових розчинів досягається певний розріджувальний ефект. До числа давно відомих добавок-розріджувачів гіпсу, що знижують його водопотребу і підвищують міцність належать: глюкоза, меляса, декстрин, технічні лігносульфонати та ін. Введення традиційних пластифікаторів і зокрема лігносульфонатних концентратів в кількості 0,25...0,5% дозволяє знизити величину нормальної густоти будівельного гіпсу на 10...15%. Більший ефект розрідження може досягатися при введенні добавок-суперпластифікаторів. Експериментально встановлено можливість зменшення водогіпсового відношення, що забезпечує нормальну густоту гіпсового тіста, на 25...35% при введенні комплексних добавок, які включають вапно і полікарбоксилатний або поліакрилатний суперпластифікатор.

Деяке зниження водопотреби має місце при “старінні” гіпсу в процесі його зберігання на складі протягом 2...4 тижнів, що пояснюється утворенням на поверхні напівводного гіпсу плівки дигідрату.

Залежно від *строків тужавлення* низько випалювальні гіпсові в'язучі поділяють на три групи: швидкотверднучі (А), нормальнотверднучі (Б) та повільнотверднучі (В), (табл. 9.3).

Таблиця 9.3

Групи гіпсових в'язучих залежно від строків тужавлення

| Група в'язучих | Індекс | Строки тужавлення, хв. | |
|--------------------|--------|------------------------|------------------------|
| | | початок, не раніше | закінчення, не пізніше |
| Швидкотверднучі | А | 2 | 15 |
| Нормальнотверднучі | Б | 6 | 30 |
| Повільнотверднучі | В | 20 | не нормується |

Початок тужавлення гіпсоцементнопуцоланових і гіпсоцементношлакових в'язучих має наступати не раніше 4 хв., композиційних – 2 хв., кінець тужавлення для в'язучих обох груп – не пізніше 15 хв.

У порівнянні з низьковипалювальними ангідридні в'язучі тужавіють значно повільніше: початок тужавлення в межах 0,5...2 год. (для естріх-гіпсу 2...3 год.), кінець тужавлення – 2...4 год., (для естріх-гіпсу 4...6 год.).

Для прискорення і сповільнення строків тужавлення гіпсових в'язучих застосовують різні хімічні добавки. На практиці як прискорювачі тужавлення, крім двоводного гіпсу, набули поширення сульфати натрію, калію, алюмінію, заліза (0,1...0,8%), хлориди натрію і кальцію (0,1...1%). сповільнювачі - тваринний клей (0,4...0,6%), бура технічна (0,2...0,6%), цитрати натрію і кальцію (0,001...0,008%), винна, виннокам'яна, лимонна кислоти, їх солі (0,002...0,02%).

Теоретичні основи прогнозування дії добавок на швидкість тужавлення і тверднення гіпсових в'язучих розроблені В.Б. Ратіновим і Т.І. Розенберґ. В якості критерію оцінки дії добавок ними запропонований коефіцієнт швидкості тверднення С:

$$C = \frac{\tau_{\kappa}}{\tau_{\kappa 0}}, \quad (9.1)$$

де: τ_{κ} – час до кінця кристалізації гіпсу в присутності добавки;
 $\tau_{\kappa 0}$ – без добавки.

При $C < 1$ добавки належать до групи прискорювачів тужавлення, при $C > 1$ – до групи сповільнювачів. (табл. 9.4).

Таблиця 9.4

Вплив добавок різних класів на швидкість тверднення гіпсових в'язучих

| Добавки | Клас | Кількість добавки, % | Час до кінця кристалізації, хв. | Коефіцієнт С |
|---|-------|----------------------|---------------------------------|--------------|
| Без добавки | - | - | 32 | |
| NaCl | I | 0,5 | 18 | 0,56 |
| KCl | I | 0,5 | 15 | 0,47 |
| NaNO ₃ | I | 0,5 | 23 | 0,72 |
| KNO ₃ | I | 1 | 12 | 0,37 |
| K ₂ SO ₄ | I | 0,5 | 12 | 0,37 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | II | 0,5 | 17 | 0,53 |
| Столярний клей | III | 0,5 | 133 | 4,16 |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | IV | 0,5 | 35 | 1,09 |
| H ₃ PO ₄ | IV | 0,5 | 50 | 1,56 |
| Na ₃ PO ₄ | IV | 0,5 | 180 | 5,62 |
| ЛСТ* | III | 0,5 | 43 | 1,34 |
| ЛСТ+KCl | I+III | 2+0,1 | 33 | 1,03 |
| ВКС** + KCl | I+III | 0,07+0,1 | 32 | 1,0 |

* ЛСТ – лігносульфонат технічний; ** ВКС – вапняно-клеєвий сповільнювач.

Скороченню строків тужавлення сприяє зменшення водо-гіпсового відношення, уповільненню – його збільшення.

Підвищення температури неоднозначно впливає на процес тужавлення і тверднення напівгідратного гіпсу. Збільшення температури до 40...45° С прискорює процес тужавлення і тверднення, подальше ж підвищення температури призводить до зворотного ефекту. При 90...100° С тужавлення і тверднення напівгідрату практично припиняється, оскільки розчинність напівгідрату стає менше розчинності дигідрату.

Показниками *механічної міцності* гіпсових в'язучих є значення границі міцності при стиску і згині стандартних зразків, які визначаються при нормованих умовах тверднення. Як стандартні зразки для випробування міцності гіпсових в'язучих приймаються зразки-балочки, виготовлені з тіста нормальної густоти. Для низьковипалювальних гіпсових в'язучих границя міцності встановлюється через 2 години тверднення в повітряно-сухих умовах.

Будівельний гіпс виготовляють зазвичай марок Г-2...Г-7, високоміцний гіпс марок вище Г-7. Міцність зразків затверділих низьковипалювальних гіпсових в'язучих після висушування до постійної маси збільшується в 1,5...2,5 рази порівняно з 2-х годинною.

Гіпсоцементнопуцоланові (ГЦПВ), гіпсоцементношлакові (ГЦШВ) і композиційні гіпсові в'язучі (КГВ) виготовляють марок 100...300, при цьому міцність цих в'язучих визначають на зразках, які тверднуть у вологих умовах 7 або 28 діб.

На показники міцності гіпсових в'язучих найважливіший вплив має водогіпсове відношення (рис. 9.2). Усі фактори, що

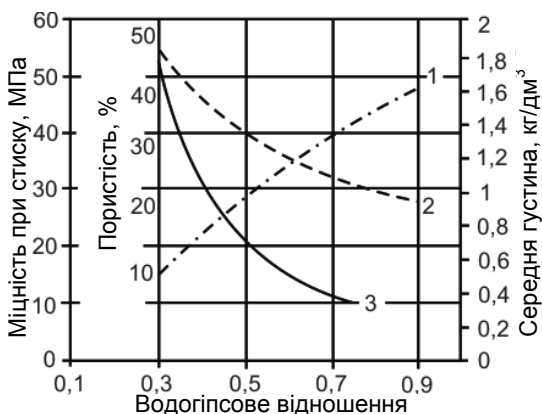


Рис. 9.2. Залежність основних властивостей гіпсових в'язучих від водогіпсового відношення:

1 – пористість; 2 – середня густина; 3 – міцність

позначаються на водопотребі в'язучих (мінералогічний, гранулометричний склад, форма частинок та ін.) впливають на необхідне, при постійному розпльві, водогіпсове відношення і, відповідно, на міцність.

Для будівельного гіпсу зниження водогіпсового відношення (В/Г) з 0,7 до 0,4

дозволяє збільшити міцність у 2...2,5 рази. При однаковому В/Г міцність в'язучого на основі β і α -напівгідратів практично однакова.

Я.І. Віхтером запропонована залежність між міцністю на стиск $R_{ст}$ та середньою густиною гіпсового каменю у сухому стані:

$$R_{ст} = \kappa \rho_0^{3,1}, \quad (9.2)$$

де ρ_0 – середня густина затверділого гіпсу, г/см³.

Дану залежність можна перетворити, зв'язавши ρ_0 з В/Г.

$$\rho_0 = \frac{I + B_{x.гв.}}{\frac{I}{\rho_{г.г.}} + \frac{B}{G}}, \quad (9.3)$$

де $B_{x.гв.}$ – маса води, що хімічно зв'язується з гіпсом (для напівгідрату $B_{x.гв.} \approx 0,186$),

$\rho_{г.г.}$ – густина гіпсового в'язучого (для будівельного гіпсу $\rho_{г.г.} \approx 2,7$ г/см³).

Введення заповнювачів збільшує водо гіпсове відношення та знижує міцність гіпсобетону порівняно з міцністю затверділого гіпсового каменю. Цей висновок можна простежити з формули міцності гіпсобетону (R_6) на щільних заповнювачах, запропонованої Г.І. Буличовим:

$$R_{гб} = K_m \cdot A \left(\frac{\frac{G}{B} \alpha - 0,5}{\frac{G'}{B'} - 0,5} \right), \quad (9.4)$$

де K_m – масштабний коефіцієнт (для зразків-кубів з довжиною ребра 7,07 см $K_m=1$; 20 см – $K_m=0,75$);

A – активність в'язучого (міцність при стиску стандартних зразків);

G/B та G'/B' – відповідно гіпсоводне відношення бетонної суміші та величина, обернена нормальній густоті гіпсового тіста;

α – коефіцієнт тонкості помелу гіпсового в'язучого (для будівельного гіпсу $\alpha=1,3$).

Водогіпсове відношення впливає на розміри кристалів дигідрату, що утворюється, чим воно більше, тим крупніші кристали. Перекристалізація і укрупнення кристалів призводить до зниження міцності.

Найсуттєвіше зниження водогіпсового відношення досягається застосуванням суперпластифікаторів, що дозволяють при низьких значеннях В/Г забезпечити високу текучість гіпсового тіста і можливість виготовляти вироби за литтєвою технологією.

Механічні властивості гіпсових в'язучих на основі напівгідрату значною мірою залежать від вологості (рис. 9.3, 9.4, 9.5). При незначному вмісті води міцність на стиск різко падає, що пояснюється впливом адсорбційно зв'язаної води, її розклинюючою дією, розчиненням двоводного гіпсу в місцях контакту кристалічних зростків.

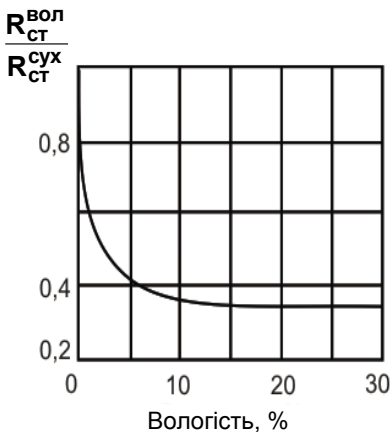


Рис. 9.3. Залежність міцності гіпсової відливки від вологості

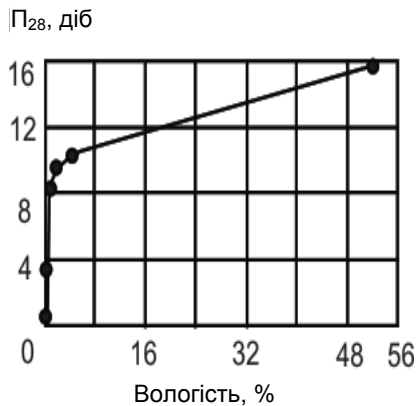


Рис. 9.4. Вплив вологості на повзучість гіпсової відливки P_{28} (при тривалому навантаженні на стиск $R_{тр}=1,2 \text{ Н/мм}^2$ та $В/Г=0,8$)



Рис. 9.5. Залежність міцності на стиск зразків після зберігання при різній відносній вологості середовища від їх вологості (за Ратиновим і Розенбергом):
1 – відношення міцностей;
2 – вологість зразків

Для водостійких ГЦПВ і ГЦШВ у перший період тверднення (тривалістю до 3 год.) інтенсивно гідратується напівводний сульфат кальцію, відбувається його тузавлення і, кристали дигідрату, що виділяються, утворюють кристалічний зросток. В результаті досягається міцність зразків, що дорівнює 30...40% марочної. У наступний період тверднення, особливо через 3...28 діб, міцність істотно підвищується в результаті формування субмікросталічної цементуючої речовини

з гідросилікатів кальцію та інших новоутворень. У цей період вона вища у зразків, виготовлених з в'язучих, у складі яких більше портландцементу і активної мінеральної добавки.

Підвищення водостійкості гіпсових виробів може бути досягнуто завдяки добавкам, що зменшують розчинність у воді сульфату кальцію, введенню невеликої кількості синтетичних смол, просоченню виробів різними речовинами, що перешкоджають проникненню в них вологи, застосуванню інтенсивних способів ущільнення.

Деяке зменшення розчинності гіпсу досягається при додаванні вапна, а також інших речовин, що мають загальний іон з сульфатом кальцію.

Для підвищення водостійкості гіпсових в'язучих відоме застосування комплексної добавки декстрину та розчинного скла (цемент Тимофєєва), ряду гідрофобних органічних речовин

(олеїнова кислота, милонафт та ін.), добавок кремнійорганічних сполук та ін.

Для підвищення водостійкості на гіпсові вироби наносять захисні плівки або їх просочують розчинами синтетичних полімерів. З цією метою застосовують також парафін, стеаринову кислоту, асфальтовий лак та ін.

Найбільш радикальне рішення підвищення водостійкості гіпсових в'язучих було досягнуте при отриманні гіпсоцементнопуцоланових і гіпсоцементношлакових в'язучих (ГЦПВ і ГЦШВ), а також запропонованих в останні роки композиційних шлакових в'язучих низької водопотреби. Змінюючи склад цих в'язучих можна отримувати матеріали з коефіцієнтом розм'якшення 0,6...0,8 і більше.

Гіпсові в'язучі на основі β і α -напівгідратів сульфату кальцію при твердненні зазнають деформації *усадки* і *розширення*. Об'єм гіпсового тіста з моменту замішування до початку тужавлення в результаті контракційних явищ дещо зменшується, а потім відбувається збільшення його об'єму, яке співпадає з початком тужавлення гіпсу. Збільшення в об'ємі низьковипалювальних гіпсових в'язучих становить 0,5...1%. Більш значним розширенням характеризуються в'язучі, які випалені при підвищених температурах і містять розчинний ангідрид.

Збільшують розширення деякі прискорювачі тверднення гіпсу. Додавання 0,1% двоводного гіпсу викликає збільшення розширення приблизно на 50%.

Для зменшення розширення в гіпсові в'язучі вводять вапно. Добавка 1% негашеного вапна зменшує розширення тверднучого в'язучого з 0,3 до 0,08...0,1%. Зменшують розширення сповільнювачі тверднення (наприклад, лимонна кислота). Можуть зменшувати розширення і деякі прискорювачі тверднення (наприклад, сульфат калію).

При видаленні вологи з гіпсових виробів відбувається скорочення їх лінійних розмірів і об'єму. Для гіпсових в'язучих, що складаються з β -напівгідрату, максимальна усадка становить близько 0,2 мм/м.

Для виробів на основі будівельного і високоміцного гіпсу, що працюють під навантаженням, характерні незворотні плас-

тичні деформації або деформації повзучості. Вони проявляються перш за все у вологих умовах і найбільшою мірою при дії згинаючих напружень. Навіть незначне зволоження виробів (менше 1%) призводить до розвитку істотних пластичних деформацій.

Більшою мірою, ніж перемінне зволоження і висушування, деструктивний вплив на гіпсові вироби має перемінне заморожування і відтавання у насиченому водою стані. За даними багатьох дослідників *морозостійкість* бетонів і розчинів на гіпсових в'язучих становить не більше 8...10 циклів. Найістотніше збільшується морозостійкість при введенні в гіпс достатньої кількості цементу і активної мінеральної добавки. Для бетонів і розчинів важливими є також забезпечення необхідного водов'язучого відношення, достатньої кількості в'язучого у складі сумішей, застосування портландцементу з відповідним мінералогічним складом, а також пластифікуючих і повітрявтягуючих добавок. У гіпсових виробках, що працюють в умовах можливого зволоження, заморожування і відтавання, співвідношення об'ємів повітряних пор до загального об'єму пор має бути не менше 0,2.

Гіпсоцементнопуцоланові та гіпсоцементношлакові в'язучі є сульфатостійкими в розчинах сульфатів низької (0,2%) і високої (3%) концентрації. *Сульфатостійкість* пояснюється зниженням вмістом у рідкій фазі цих в'язучих при твердненні $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також зниженою основністю сполук, що утворюються при твердінні (гідросилікатів, гідроалюмінатів кальцію та ін.).

Гіпсові матеріали мають гарну *вогнестійкість*, що зумовлено виділенням під впливом вогню великої кількості хімічно зв'язаної води. Оскільки при дегідратації гіпсу внаслідок ендотермічного процесу витрачається значна кількість теплоти, температура матеріалу при дії відкритого полум'я не піднімається вище 100° С. Збільшення пористості матеріалу в результаті зневоднення знижує теплопровідність і уповільнює процеси теплопередачі.

9.3. Будівельне вапно

Вапно – один з найбільш ранніх в'язучих матеріалів, що активно використовується в будівельній практиці і в даний час. Найбільш поширене *повітряне вапно*, що отримується помірним випаленням кальцієвих і кальцієво-магнієвих карбонатних порід з вмістом глинисто-піщаних домішок не більше 8%. При вмісті глинистих і тонкодисперсних піщаних домішок в межах 6...20%, отримують *гідравлічне вапно*. При ще більшому вмісті домішок (20...40%) з природних карбонатно-глинистих порід – мергелів отримують романцемент.

Хімічним критерієм, за яким розрізняють повітряне, гідравлічне вапно і романцемент, а також сировинні матеріали для їх отримання, є *модуль основності* – відношення процентного вмісту за масою оксиду кальцію до процентного вмісту кислотних оксидів:

$$OM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (9.5)$$

Для повітряного будівельного вапна $OM > 9$, слабогідравлічного $OM = 4,5 \dots 9$, сильногогідравлічного $OM = 1,7 \dots 4,5$ і романцементу $OM < 1,7$.

Повітряне вапно твердне і зберігає міцність будівельних розчинів у повітряносухих умовах, гідравлічне вапно після попереднього тверднення на повітрі може тверднути у вологому середовищі і воді.

Повітряне вапно поділяють на *негашене* (грудкове і меле-не) і *гашене* (гідратне або пушонку і вапняне тісто). Гідравлічне вапно виробляють зазвичай у вигляді негашеного меленого продукту.

Процеси отримання вапна. Основним процесом отримання вапна, що відбувається при випаленні карбонатних порід, є процес *дисоціації (декарбонізації) вуглекислого кальцію*:



Цей процес є типовою оборотною реакцією і її напрям залежить від температури та парціального тиску CO_2 .

З підвищенням температури структурні елементи кристалічної решітки CaCO_3 набувають значну кінетичну енергію і починають відщеплюватися молекули CO_2 (рис. 9.6). Для розкладання одного моля (100 г) вуглекислого кальцію необхідно 178 кДж теплоти. Зниження температури приводить до зменшення вмісту в системі вільних CaO і CO_2 та збільшення кількості CaCO_3 . Кожній температурі відповідає певний парціальний тиск CO_2 , що визначає ступінь розкладання вуглекислого кальцію (рис. 9.7).

Дисоціація вуглекислого кальцію розпочинається при 600°C і з підвищенням температури прискорюється. Парціальний тиск CO_2 досягає атмосферного, тобто 0,1 МПа, приблизно при температурі 900°C . За даними різних авторів температура дисоціації CaCO_3 може коливатися, зменшуючись для дрібнокристалічних і збільшуючись для крупнокристалічних вапняків. На температуру дисоціації впливає також температура теплоносія і вміст домішок.

Запропонований ряд формул, що дозволяють приблизно розрахувати парціальний тиск CO_2 (P_{CO_2}) і температуру дисоціації CaCO_3 . За однією з них:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{9300}{T} + 6,3, \quad (9.6)$$

де T – температура, $^\circ\text{K}$.

При випаленні вапна у відкритих апаратах парціальний тиск CO_2 менший атмосферного і температура дисоціації CaCO_3 не перевищує $820\dots 840^\circ \text{C}$. Проте при випалюванні кускових матеріалів, вміст вуглекислого газу поблизу зони реакції підвищується до 100% і температура дисоціації зростає. Дисоціація карбонату кальцію в центрі зерна (рис.9.6) може суттєво відставати в часі від дисоціації на зовнішній поверхні.

Час повного розкладання вапняку обчислюється за формулою:

$$\tau = \frac{d}{4,1T^3}, \text{ с}, \quad (9.7)$$

де d – діаметр зерна в мкм;

T – температура випалювання в $^{\circ}\text{C}$.

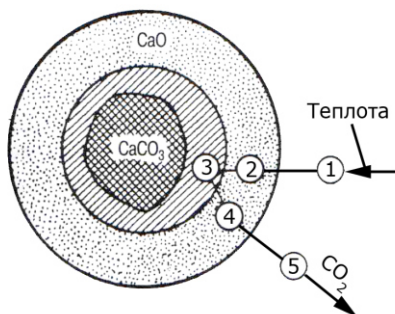


Рис. 9.6. Механізм дисоціації CaCO_3 :

1 – підведення теплоти;
2 – передавання теплоти через шар CaO ; 3 – хімічна реакція на поверхні CaCO_3 ; 4 – дифузія CO_2 через шар CaO ; 5 – перехід CO_2 в міжзерновий простір

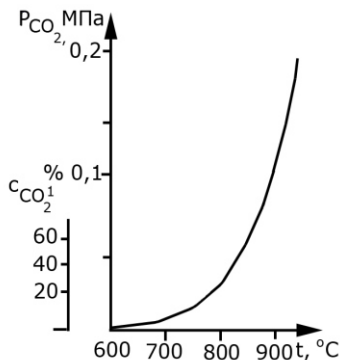


Рис. 9.7. Залежність парціального тиску CO_2 від температури розкладання CaCO_3

Більш повна залежність для відносно крупних зерен вапняку запропонована І. Вюрером:

$$\tau = \frac{\rho_0 q_f r^2 F}{2 \lambda \Delta T \cdot 10}, \text{ год} \quad (9.8)$$

де ρ_0 – середня густина зерен вапняку в г/см^3 ;

q_f – кількість теплоти, яка проходить через поверхню матеріалу при випаленні вапняку в Дж/с ;

r – радіус зерна в см ;

F – коефіцієнт, що залежить від структури вапняку і форми зерен;

λ – коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт/м}\cdot\text{град}$;

ΔT – різниця між температурою поверхні зерна і температурою дисоціації в град.

Значення коефіцієнта F приведено в табл. 9.5.

Таблиця 9.5

Значення коефіцієнта F у формулі І. Вюрера

| Форма зерна | Вапняк | | Крейда |
|-------------|----------|--------|--------|
| | Масивний | Пухкий | |
| Куля | 2,7 | 2,62 | 2,78 |
| Куб | 2,04 | 2,08 | 2,18 |
| Циліндр | 1,78 | 1,86 | 1,82 |
| Пластина | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

Запропонований і ряд інших розрахункових залежностей, які слід уточнювати експериментально з урахуванням виду пічного агрегату і режиму його роботи (рис. 9.8).

Основними шляхами збільшення швидкості випалу вапна в пічних агрегатах є зменшення розмірів зерен матеріалу, що випалюється, відведення виділеного вуглекислого газу і підвищення температури випалу (рис. 9.9).

Швидкість просування зони розкладання випалюваного вапняку (V) залежно від температури, приблизно описується рівнянням Фернеса:

$$\lg V = 0,003145T - 3,3085 \quad (9.9)$$

де V – швидкість, см/м;

T – температура середовища °С.

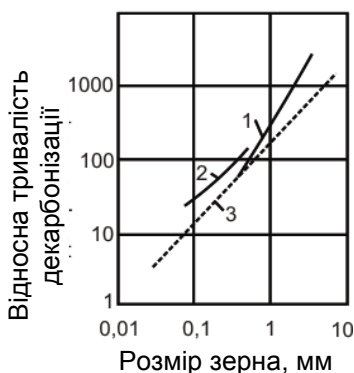


Рис. 9.8. Вплив розміру зерен вапняку на тривалість декарбонізації при температурі 1100° С:

- 1 – шахтна піч;
- 2 – обертова піч;
- 3 – піч з «киплячим» шаром

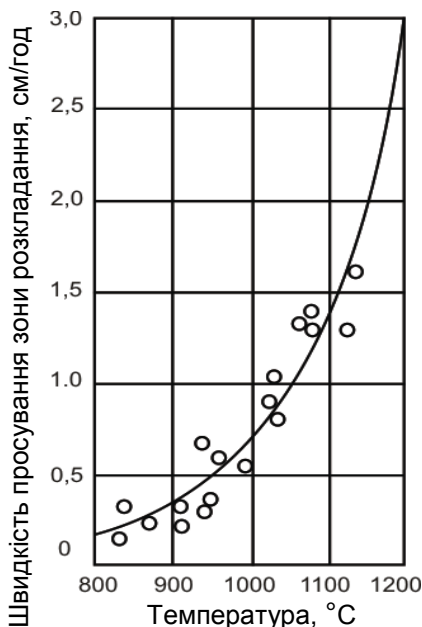


Рис. 9.9. Швидкість просування зони розкладання вапняку залежно від температури

Збільшення розміру кусків вапняку для повного проходження реакції дисоціації CaCO_3 потребує суттєвого збільшення температури випалювання (рис. 9.10). Проте з підвищенням температури випалу відбувається збільшення розмірів кристалів CaO і їх густини, що негативно впливає на властивості вапна, уповільнюючи швидкість його гашення. Густина CaO , утвореного при температурі 800° С – 2,75 г/см³. Прожарювання CaO при 1000° С протягом 4,5 год. збільшує густину кристалів до 3,26 г/см³, а при температурі 1300° С – до 3,35 г/см³.

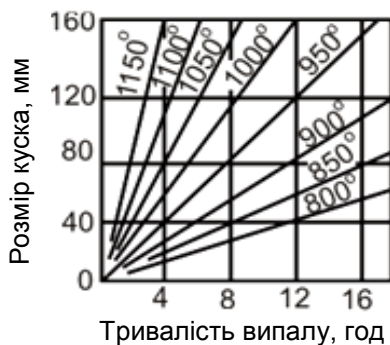


Рис. 9.10. Залежність тривалості випалу вапняку від температури і величини кусків

Зміну розмірів кристалів CaO залежно від температури випалювання можна проілюструвати за даними О. В. Волженського і Б. М. Виноградова (табл. 9.6).

Таблиця 9.6

Зміна розміру кристалів CaO залежно від температури випалу

| Матеріал | Розмір кристалів в мкм після випалу до температури °С | | | | | | |
|----------|---|------|------|------|------|------|------|
| | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 |
| Мармур | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,5 | 3,5 | 5,0 |
| Вапняк | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 5,0 | 5,0 | 7,0 |
| Крейда | 1,0 | 1,5 | 3,0 | 4,5 | 6,5 | 6,5 | 8,0 |

На процеси високотемпературного спікання вапна суттєво впливають домішки, які входять до складу вапняку. Значний вплив здійснюють домішки Fe_2O_3 , які при випалі вапна утворюють легкоплавкі ферити кальцію і сприяють формуванню крупнокристалічного малоактивного оксиду кальцію.

В карбонатній сировині для отримання вапна характерним є вміст домішок доломіту – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Їх кількість є незначною при отриманні кальцієвого маломagneзіального вапна. При отриманні магнезіального і, особливо, доломітового вапна, у вихідній сировині вміст доломіту може бути значним або, на-

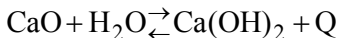
віть, домінувати. При нагріванні доломіт дисоціює в дві стадії. Найбільш вірогідна схема запропонована О. О. Байковим:



Дисоціація магнезійної складової доломіту найбільш інтенсивно відбувається при температурі 600...680° С. Утворений при дисоціації MgO інтенсивно гідратується, проте при підвищенні температури, внаслідок збільшення розмірів і густини кристалів MgO швидкість їх взаємодії з водою різко знижується, а при 1200...1300° С утворюється практично неактивний MgO (у вигляді кристалів *периклазу*), який взаємодіє з водою лише при дуже тонкому подрібненні, введенні добавок MgCl₂ і деяких інших солей. Процеси спікання і рекристалізації MgO відбуваються значно швидше ніж CaO. Відзначені відмінності у властивостях MgO і CaO пояснюють можливе пізнє гашення MgO у вапні, що може викликати нерівномірність зміни об'єму і тріщиноутворення, особливо у виробках автоклавного тверднення.

Властивості гідралічного вапна визначають поряд з процесом дисоціації CaCO₃ процеси взаємодії утвореного CaO і кислотних оксидів, що містяться в глинистих домішках. В результаті частина вільного оксиду кальцію зв'язується у сполуки, які здатні до гідралічного тверднення. Такими сполуками, які утворюються в результаті реакцій, що проходять у твердому стані при температурах 1000...1100° С, є, як правило, низькоосновні силікати, алюмінати і ферити: 2CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃ і CaO·Fe₂O₃. В незначній кількості можуть утворюватися і більш високоосновні сполуки.

Гашення вапна. Вапно як в'язучий матеріал для отримання будівельних розчинів і виробів традиційно застосовують у гашеному виді. Під гашенням розуміють процес взаємодії негашеного вапна з водою, що супроводжується утворенням гідроксиду кальцію:



В системі $\text{CaO-H}_2\text{O}$ можуть утворюватися й інші гідрати – $\text{CaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і т.п., проте найбільш стійкою формою є гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В природі така речовина зустрічається у вигляді мінералу – *портландиту*, що має густину $2,23 \text{ г/см}^3$ і твердість 2 по шкалі Мооса.

Гідратація CaO є екзотермічною реакцією, при її проходженні виділяється 1160 Дж теплоти на 1 г CaO . Таке значне виділення теплоти супроводжується пароутворенням та інтенсивним розігріванням маси. Недостатня кількість води для поглинання вивільненої теплоти при гашенні спричиняє перегрівання матеріалу і агломерацію утворюваних кристалітів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що різко негативно позначається на якості готового продукту.

Густина частинок гідроксиду кальцію $2,08 \text{ г/см}^3$. Істотне зменшення густини утвореного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводить до розсипання вапна при його гашенні в порошок. Враховуючи пустоти між частинками $\text{Ca}(\text{OH})_2$, об'єм сухого гашеного вапна у порівнянні з початковим, збільшується в $2\ldots 3$ рази. Насипна густина сухого гідратного вапна-пушонки у пухкому стані складає $400\ldots 450 \text{ кг/м}^3$, в ущільненому – $500\ldots 700 \text{ кг/м}^3$. Розмір зерен гідратного вапна не перевищує $0,01 \text{ мм}$, до 75% його об'єму складають пустоти.

Теоретично для гашення вапна необхідно $32,13\%$ води від маси CaO . На практиці, враховуючи інтенсивне пароутворення при гашенні вапна, в порошок вводять $60\ldots 80\%$ води від маси вапна. При гашенні вапна великою кількістю води (до $200\ldots 300\%$ від маси вапна) отримують колоїдну водну суспензію – *вапняне тісто*, при більшому вмісті води – *вапняне молоко*. Вапняне тісто складається з найдрібніших кристалів (кристалітів) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розміром $0,02\ldots 0,5 \text{ мкм}$, які на своїх поверхнях адсорбують молекули води.

Вапняне тісто має ряд властивостей, характерних для колоїдних систем, у тому числі *тиксотропію* – здатність розріджуватися під впливом механічних дій і загустіти після їх припинення. Середня густина вапняного тіста $1300\ldots 1400 \text{ кг/м}^3$, воно містить близько 50% води. Дифузні оболонки води, що оточують частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, зменшують внутрішнє тертя, надаючи вапняному тісту високу пластичність.

Реакція гашення вапна оборотна. Її проходженню повинно сприяти, як впливає з рівняння реакції і закону діючих мас, підвищення тиску водяної пари над $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що забезпечується необхідним вологовмістом.

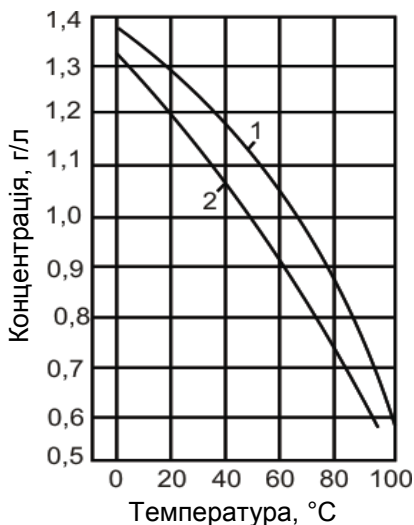


Рис. 9.11. Розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaO залежно від температури: 1 – CaO ; 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$

На процес гашення температура впливає неоднозначно. Вона прискорює процес дифузії води через плівки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що утворюються на зернах вапна, сприяючи проходженню більш повної його гідратації. В той же час з підвищенням температури знижується розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (рис. 9.11). Так, якщо при 18°C концентрація насиченого розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ складає 1,20, при 50°C – 0,917, то при 90°C вже 0,591, а при 120°C – 0,40 г CaO на 1000 г води.

В заводських умовах вапно гасять водою при температурі $40\ldots 70^\circ\text{C}$. Застосовують також пару при підвищеному тиску в закритих апа-

ратах. При температурі більше 350°C стає помітним процес дисоціації $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Тиск пари H_2O при дисоціації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ досягає атмосферного при температурі 547°C .

На швидкість гашення вапна впливає значна кількість факторів. Повноту і достатньо високу швидкість гашення забезпечує подрібнення і помел вапна, направлені на створення необхідної поверхні контакту вапна з водою. Особливо важливе значення цей фактор має при застосуванні вапна, яке було випалене при підвищеній температурі. Для досягнення достатньої однорідності та якості гашеного вапна необхідно також застосовувати інтенсивне перемішування вапна з водою в процесі гашення.

Важливе значення має розмір кристалів оксидів кальцію, зумовлений режимом випалювання вапна. Так, кристали CaO розміром 0,3 мкм гасяться при звичайній температурі приблизно у 120 разів швидше, ніж кристали розміром 10 мкм. Частинки перепаленого вапна, що складаються з крупних кристалів CaO гасяться дуже повільно, залишаючись в ньому часто у виді баласту.

Прискорюють гашення добавки-електроліти, які збільшують розчинність вапна або утворюють з ним більш розчинні речовини. До таких добавок відносяться різні хлориди і нітрати. Добавки, представлені солями сірчаної, фосфорної, вугільної, щавлевої кислот, навпаки, утворюють з вапном малорозчинні сполуки і сповільнюють його гашення. До добавок-сповільнювачів гашення відносяться також поверхнево-активні речовини, наприклад, лігносульфонати кальцію, що адсорбуються на поверхні зерен вапна і зародків кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

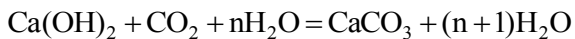
Повільно гаситься вапно, яке тривалий час зберігалось на складі, в результаті утворення поверхневого гідратованого шару, який з часом карбонізується. Несприятливо на процес гашення впливають також домішки, які частково гідратуються і служать баластом.

Тверднення вапна. Особливості тверднення вапна в розчинах і бетонах, та досягнутий при цьому ефект залежать від його складу, застосованих технологічних параметрів, температурно-вологісних та інших характеристик навколишнього середовища.

Тверднення вапна, як і інших в'язучих матеріалів, є результатом комплексу складних фізико-хімічних процесів, які обумовлюють перехід матеріалів з пластично-в'язкого у кам'яноподібний стан. Розрізняють три типи тверднення вапна: карбонатне, гідратне і гідросилікатне.

Карбонатне тверднення характерне для вапняних будівельних розчинів і вапняно-піщаних виробів при звичайних температурно-вологісних умовах і поглинанні вуглекислого газу. При твердненні гашеного вапна паралельно повільно відбуваються два процеси – перекристалізації (укрупнення) кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що супроводжується їх зрощенням, і карбонізації

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ у результаті поглинання з атмосфери вуглекислого газу:



Поряд з карбонатом кальцію можливе утворення комплексних сполук типу $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Для нормального проходження процесу карбонізації необхідна певна вологість навколишнього середовища. В той же час реакція карбонізації супроводжується виділенням води, що пояснює тривалу сирість стін зведених із застосуванням вапняного розчину. Вапняні розчини зазвичай карбонізуються на незначну глибину – за декілька місяців не більше ніж на 5...7 мкм. Пояснюється це важкістю проникнення вуглекислого газу через плівку утвореного CaCO_3 . Поверхнева плівка CaCO_3 сприяє ущільненню і зміцненню розчинів. Крім того, їх водостійкість підвищується внаслідок того, що розчинність вуглекислого кальцію не перевищує 0,03 г/л – в 40 разів менше ніж $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Застосування вапна в розчинах, де воно знаходиться у тонкоплівковому стані, сприяє процесам вологообміну, кристалізації і карбонізації. Позитивний вплив CO_2 на міцність вапняних розчинів покладено в основу способу штучної карбонізації, запропонованого для вапняно-піщаних виробів, обробкою їх відхідними пічними газами, що містять до 30% CO_2 . У такий спосіб можна отримати вироби з міцністю до 5...7 МПа, по виходу з камери карбонізації, тоді як при твердненні в звичайних умовах таку міцність розчинів на гашеному вапні вдається отримати лише через тривалий час.

Поряд із зміцненням вапняних розчинів за рахунок утворення карбонату кальцію суттєвий ефект досягається при додаванні до гашеного вапна т. зв. *активних мінеральних добавок*, які здатні з ним взаємодіяти вже при звичайних температурах. Такими добавками можуть служити різноманітні природні і штучні кремнеземисті та алюмокремнеземисті матеріали з аморфізованою або склоподібною структурою (вулканічний попіл, діатоміт, туф, зола, шлаки, випалена глина та ін.). Взаємодіючи з вапном, вони забезпечують утворення нових малорозчинних сполук переважно у вигляді гідросилікатів, що підвищують міц-

ність і водостійкість вапняних розчинів. Позитивний досвід застосування таких добавок для поліпшення міцності і водостійкості вапняних розчинів накопичений з часів стародавнього Риму. Утворення гідросилікатів у звичайних умовах, навіть, при додаванні до вапняних розчинів високоактивних мінеральних (гідравлічних) добавок проходить повільно. Відповідно їх внесок у синтез міцності розчинів виявляється через досить тривалий час.

Суттєво прискорює утворення гідросилікатів тепловологісна обробка сумішей вапна з дисперсними кремнеземистими матеріалами. Особливо інтенсивно цей процес відбувається при гідротермальній обробці вапняно-кремнеземистих сумішей в автоклавах у середовищі насиченої пари під тиском 0,8...1,6 МПа і температурах 170...200° С. За таких умов відбувається *гідросилікатне тверднення* вапняно-кремнеземних сумішей. При підвищеній температурі і тиску пари вапно активно починає взаємодіяти не лише з аморфовидним кремнеземом, але і з кристалічним кварцом, що міститься в кварцовому піску. Це дало можливість В. Міхаелісу в 1880 р. запропонувати спосіб автоклавної обробки при отриманні вапняно-піщаного каменю, який покладений в основу сучасної технології силікатної цегли і бетонів.

В даний час більшість дослідників вважають, що при автоклавній обробці вапно і кремнезем розчиняються в рідкій фазі з подальшою їх хімічною взаємодією в розчині. Залежно від концентрації розчину і режиму тепловологісної обробки в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ утворюються і можуть бути стабільними різні *гідросилікати*, що відрізняється основністю, тобто співвідношенням CaO:SiO_2 , ступенем обводненості молекул, особливостями структури. Відома велика кількість гідросилікатів кальцію. Частина з них утворює природні мінерали (тоберморит, гілебрандит, ксонотліт), більшість синтезується штучно. З відомих класифікацій гідросилікатів (Т. Торвальдсона, Х. Тейлора, Р. Богга), більш поширена класифікація запропонована Р. Боггом. Відповідно до неї до найбільш поширених гідросилікатів, що утворюються при твердненні вапняно-піщаних сумішей, від-

носяться мінерали, склад і умовне позначення яких наведені нижче.

| Склад гідросилікатів | Позначення по Боггу |
|---|--------------------------|
| $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ | CSH(A) |
| $(0,3 \dots 0,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5 \dots 2,5)\text{H}_2\text{O}$ | CSH(B) |
| $(1,7 \dots 2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (2 \dots 4)\text{H}_2\text{O}$ | C_2SH_2 |
| $(1,8 \dots 2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1 \dots 1,25)\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{SH(A)}$ |
| $(1,8 \dots 2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1 \dots 1,5)\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{SH(B)}$ |
| $(1,5 \dots 2,25)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,3 \dots 0,4)\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{SH(C)}$ |

У вапняно-піщаних сумішах при $170 \dots 200^\circ \text{C}$ утворюються спочатку гідросилікати $\text{C}_2\text{SH(A)}$ і C_2SH_2 . Потім, зі збільшенням температури і тривалості автоклавної обробки, в результаті збільшення розчинності кремнезему і зниження концентрації Ca(OH)_2 , синтезуються низькоосновні гідросилікати групи CSH(B). Синтез низькоосновних гідросилікатів, можливий при високій дисперсності кремнезему і без проміжної стадії, утворення двокальцієвого гідросилікату.

Гідросилікати утворюються у вигляді дисперсних субмікроскопічних кристалів (рис. 9.12), розмір яких по мірі проходження автоклавної обробки може суттєво збільшуватися. Утворення низькоосновних гідросилікатів є основною причиною порівняно високої міцності автоклавних вапняно-піщаних виробів.

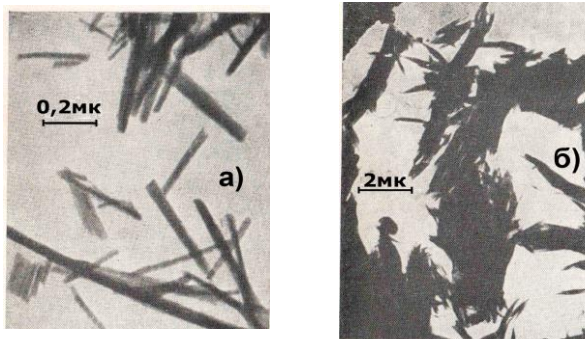


Рис. 9.12. Мікрофотографії синтетичного гідросиліката CSH(B):

а – $\text{CaO/SiO}_2=1,5$, $T=150^\circ \text{C}$; б – $\text{CaO/SiO}_2=1$, $T=175^\circ \text{C}$

В процесі формування кристалізаційної структури розрізняють три стадії: 1) утворення зародків кристалів гідросилікатів, деяке їх зростання; 2) зрощення кристалів і формування кристалічного зростка; 3) ослаблення зростка внаслідок перекристалізації контактів між кристалами. Регулюванням технологічних параметрів – дисперсності вапна і кремнеземистого компоненту, режиму автоклавної обробки, виду введених добавок, – можна забезпечити достатньо високу міцність вапняно-піщаних виробів (до 30 МПа та вище).

Гідратне тверднення характерне при використанні в якості в'язучого меленого негашеного вапна і забезпеченні при цьому умов для формування міцного кристалічного зростку. До таких умов можна віднести достатньо високу тонкість подрібнення негашеного вапна, оптимізацію водо-вапняного відношення, швидке і рівномірне відведення тепла, що виділяється при гідратації CaO .

У звичайних умовах гідратація CaO при гашенні вапна супроводжується, в результаті високої температури і пароутворення, розпушуванням маси і утворенням порошкоподібного продукту – гідратного вапна (пушонки) або концентрованої суспензії – вапняного тіста. При додаванні до меленого негашеного вапна близько 100...150% води, при певній температурі середовища гідратація вапна призводить до того, що утворена пластична маса порівняно швидко тужавіє та твердне. Ґрунтуючись на цьому ефекті, І.В. Смірнов у 30-х рр. минулого століття запропонував технологію будівельних розчинів, що базується на гідратному твердненні меленого негашеного вапна, яка отримала розвиток в подальші роки. Всі технологічні прийоми, що забезпечують гідратне тверднення вапна, спрямовані на те, щоб зменшити напруження, які виникають при взаємодії вапна з водою, забезпечити його достатнє розчинення у воді, створити необхідний ступінь перенасичення розчину і утворення кристалічного зростку з частинок гідроксиду кальцію.

Тонкий помел вапна сприяє його прискореному розчиненню у воді, ліквідації осередків перегріву матеріалу і руйнації утворюваної структури тверднення. Зазвичай для забезпечення гідратного тверднення вапно подрібнюють до питомої поверхні

300...350 м²/кг і залишку на ситі №008 не більше 4...6%. Важливо при цьому, щоб кількість перепалу у вапні не перевищувала 3...5%.

Оптимальне водо-вапняне відношення (В/В=1...1,5) з одного боку повинно запобігати надлишку води, що не дає можливості забезпечити необхідне для тверднення перенасичення вапняного розчину і утворення маси, яка не тужавіє, а з іншого – не допустити дефіцит води, що веде до різкого підвищення температури маси та пароутворення.

Для запобігання інтенсивного розігрівання тверднучих розчинів застосовують різні технологічні прийоми: вводять добавки-сповільнювачі гідратації, охолоджують вапно, частково гасять його та ін. До добавок, що сповільнюють процес гідратації СаО, відносяться поверхнево-активні речовини (ПАР), які абсорбуються на частинках СаО і Са(ОН)₂. Сповільнюють гідратацію вапна також добавки (2...5%) гіпсу, сульфату натрію та ін.

При наявності у вапні перепалених частинок, що повільно гідратуються, для усунення нерівномірної зміни об'єму і появи тріщин, позитивний ефект дає введення добавок прискорювачів гашення (СаСl₂, NaCl, соляної кислоти та ін.).

Тверднення гідравлічного вапна так, як і повітряного, супроводжується процесами гідратації СаО до Са(ОН)₂. Проте, для нього не менш важливу роль відіграють процеси гідратації силікатів, алюмінатів і феритів кальцію, що містяться в значній кількості і обумовлюють гідравлічні властивості вапна. Гідрати цих мінералів, виділяючись у субмікрокристалічному стані, ущільнюються і утворюють з Са(ОН)₂ єдиний конгломерат.

Основні властивості вапна. Для вапна, що піддається гашенню, важливими властивостями є швидкість, температура гашення і вихід вапняного тіста. Під швидкістю гашення приймають час з моменту замішування вапна водою до досягнення максимальної температури. Розрізняють вапно *швидкого гашення* (швидкість гашення не більше 8 хв.), *середнього гашення* (не більше 25 хв.) і *повільного гашення* (не менше 25 хв.). Залежно від температури, що розвивається при гашенні, розрізняють *низькоекзотермічне* (з температурою гашення нижче 70° С) і *високекзотермічне* (більше 70° С) вапно. Виходом вапняного тіс-

та називають об'єм його в л. з 1 кг грудкового вапна. Швидкість і температура гашення, а також вихід вапняного тіста – взаємопов'язані параметри, на їх величину позитивно впливають підвищення вмісту активного оксиду кальцію, дисперсності його кристалів, зменшення розміру зерен негашеного вапна, кількості перепалених частинок, зміст MgO , глинистих і піщаних домішок. Об'єм вапняного тіста, отриманий гашенням грудкового вапна зазвичай буває вищим, ніж при використанні пушонки, що пов'язано з меншою дисперсністю часток останньої.

Залежно від температури випалу і наявності домішок змінюється *густина вапна*. Для грудкового повітряного вапна дійсна густина коливається в інтервалі $3,1...3,3$ г/см³. Наявність у гідравлічному вапні значної кількості силікатів і алюмінатів кальцію зменшує його густину до $2,6...3$ г/см³. Для гідратного вапна густина залежить від ступеня кристалізації. Для швидко гашеного м'яковипаленого вапна гідроксид кальцію при гашенні виникає у вигляді високодисперсних аморфних частинок з густиною $2,08$ г/см³, для вапна високотемпературного випалу, що повільно реагує з водою, $Ca(OH)_2$ кристалізується у вигляді гексагональних пластинок з густиною $2,23$ г/см³.

Середня густина шматків грудкового вапна – один з показників повноти реакції декарбонізації. З 1 г. кальциту, що міститься у вапняку, при випалюванні виділяється $0,44$ г CO_2 , що супроводжується відповідним збільшенням пористості. Об'єм матеріалу при цьому змінюється несуттєво, що призводить до значного зменшення його середньої густини.

Середня густина шматків грудкового вапна випаленого при $850...900^\circ C$ становить $1400...1600$ кг/м³. З підвищенням температури випалювання вапна до $1200...1300^\circ C$ об'єм матеріалу суттєво зменшується в результаті спікання ультрадисперсних кристалів CaO і густина грудкового вапна в шматках збільшується до $2000...2500$ кг/м³.

Середня насипна густина негашеного вапна, а також продуктів його гашення залежить як від дисперсності зерен, так і від ступеня ущільнення, що впливає на межзернову пустотність. Для вапняного тіста середня густина визначається концентрацією $Ca(OH)_2$ і відповідно вологістю. В результаті того, що розмір

часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що утворюється при гашенні, значно менший ніж зерен меленого вапна, відповідно змінюється межзернова пустотність і насипна густина вапна-пушонки суттєво зменшується. Якщо насипна густина меленого негашеного вапна в пухкому насипному стані $900 \dots 1100 \text{ кг/м}^3$, в ущільненому $1100 \dots 1300 \text{ кг/м}^3$, то для вапна пушонки ці параметри відповідно $400 \dots 500$ і $600 \dots 700 \text{ кг/м}^3$.

Розрахункова густина вапняного тіста (при вологості 50%) приймається 1400 кг/м^3 . Зі зменшенням густини тіста зменшується вміст зважених в ньому частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Найважливішим достоїнством вапна порівняно з іншими мінеральними в'язучими матеріалами є здатність надавати розчинам і бетонам підвищену пластичність і відповідно легкоукладальність. Висока пластичність вапняного тіста пояснюється здатністю дисперсних частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що містяться в ньому, адсорбційно утримувати на своїй поверхні шар води, що створює гідродинамічну змазку зерен і зменшує тертя між ними. Вапняне тісто, як цементне і ряд інших колоїдних систем, належить до так званих структурованих систем, які характеризуються деякою початковою міцністю структури. Така структура створюється за рахунок дії сил молекулярного зчеплення між окремими частинками $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оточеними тонкими плівками води. Початкова міцність структури або структурна в'язкість вапняного тіста залежить від концентрації твердої фази у водній суспензії. Одна з основних особливостей структурованих систем полягає в тому, що на відміну від звичайних (ньютонівських) рідин їх в'язкість різко змінюється залежно від величини зовнішніх сил, що діють на систему. Після закінчення дії зовнішніх сил система повертається в початковий стан. Ця особливість структурованих систем на основі різних в'язучих речовин (тиксотропія) широко використовується в технології бетонів і розчинів для ущільнення і формування виробів із застосуванням механічних впливів.

Висока *пластичність* вапняного тіста дозволяє виготовляти розчини та бетони з високою легкоукладальністю при використанні його як основного в'язучого, так і пластифікуючої добавки.

Висока дисперсність часток гідратного вапна та вапняного тіста, здатність їх зв'язувати за рахунок сил молекулярного притягання велику кількість води, зумовлюють з одного боку підвищену *водоутримуючу здатність* вапняних розчинів, а з іншого їх високу водопотребу. Підвищена водоутримуюча здатність сприяє седиментаційній стійкості розчинів, при зберіганні і транспортуванні дозволяє зберігати їх пластичність, забезпечувати високу якість при укладанні на пористі основи при виконанні мурувальних та штукатурних робіт. З іншого боку, висока водопотреба вапна ($300 \dots 350 \text{ л/м}^3$) є однією з головних причин низької міцності вапняно-піщаних розчинів.

Розчини на меленому негашеному вапні набувають необхідну легкоукладальність при значно меншій витраті води, ніж розчини на вапняному тісті або вапні-пушонці. Це пояснюється значно меншою питомою поверхнею меленого негашеного вапна. Крім того, негашене вапно, гідратуючись у розчинових сумішах, хімічно зв'язує значну кількість води, що утворює пори. Наслідком меншої водопотреби є значно вища міцність розчинів і виробів на основі меленого вапна, твердну чого за гідратним механізмом.

Водоутримуюча здатність і водопотреба гідравлічного вапна менші, ніж у повітряного. Мінерали, які надають вапну здатність до гідравлічного тверднення в той же час є опіснювачі, що зменшують його пластичність. Наявність у вапні перепалених частинок призводить до небезпеки нерівномірної зміни об'єму у затверділих розчинах і бетонах і появи тріщин. Вони є результатом критичних напружень, що виникають в матеріалі при збільшенні об'єму в результаті пізнього гашення CaO и MgO .

Для усунення небезпеки нерівномірності зміни об'єму вапно тонко подрібнюють, забезпечують більш повне гашення, вводять добавки, які сприяють гашенню перепалених частинок (наприклад, хлористий кальцій).

Висока водопотреба вапна сприяє значній *усадці* розчинів і бетонів в результаті дії сил капілярного тиску, що розвиваються при випаровуванні води. Усадочні явища спричиняють утворення тріщин, особливо у поверхневих шарах виробів, де вини-

кають при висиханні значні розтягуючі напруження. Для попередження значних усадочних деформацій та тріщиноутворення важливим є правильний вибір співвідношення в'язуче: заповнювач в розчинах і бетонах з урахуванням “жирності” вапна, крупності зерен заповнювача, об'єму пустот між ними. При підвищеній пустотності заповнювачів для зменшення витрати вапна і усадочних деформацій ефективно введення мелених мінеральних порошоків – наповнювачів.

Міцність вапняних в'язучих може змінюватись у досить широкому діапазоні залежно від їх виду та умов тверднення. Розчини на гашеному вапні через місяць мають міцність 0,5...1,5 МПа при температурі тверднення 10...20° С.

Міцність на стиск розчинів на меленому негашеному вапні через 28 діб тверднення може досягати до 5 МПа і більше.

Багаторічний досвід застосування вапнякових розчинів і виробів показав їх високу довговічність у будівлях та спорудах за умови, що режим експлуатації відповідає виду і властивостям вапняних в'язучих і особливостям прийнятої технології. Розчини і бетони на повітряному будівельному вапні є повітрястійкими матеріалами. Процеси їх карбонізації при твердненні, а також взаємодія з активними мінеральними добавками сприяють підвищенню водо- та морозостійкості. Найвищою водо- та морозостійкістю характеризуються вироби з вапняно-ціщаних розчинів і бетонів автоклавного тверднення.

9.4. Портландцемент

Портландцемент – один з основних матеріальних ресурсів сучасного будівництва, що застосовується як в'язуче для розчинів і бетонів, виробів і конструкцій на їх основі.

Портландцементом називають гідралічний в'язучий матеріал, що твердне у воді і на повітрі, що отримується шляхом спільного тонкого подрібнення портландцементного клінкеру з гіпсом і при необхідності мінеральними добавками. Крім того, в портландцемент вводять різні хімічні добавки для інтенсифікації його подрібнення, а також регулювання різних властивостей.

Крім портландцементу, що виготовляється на основі портландцементного клінкеру в будівництві також застосовують цементи на основі глиноземистого (високоглиноземистого) і сульфоалюмінатного (сульфоферитного) клінкерів. За призначенням цементи підрозділяють на загальнобудівельні і спеціальні, за речовинним складом – на типи, які характеризуються різним видом і вмістом мінеральних добавок.

Структура і склад цементного клінкеру. *Клінкер* – напівфабрикат для виробництва портланд-цементу. Він отримується в результаті випалу до спікання сировинної суміші, хімічний склад якої забезпечує перевагу в готовому продукті високоосновних силікатів кальцію.

Хімічний склад портландцементного клінкеру знаходиться в межах, %: CaO – 63...66; SiO_2 – 21...24; Al_2O_3 – 4...8; Fe_2O_3 – 2...4; MgO – 0,5...5; SO_3 – 0,3...1; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 0,4...1; $\text{TiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ – 0,2...0,5.

При випалі сировинних сумішей у результаті ряду хімічних реакцій утворюється комплекс мінералів, які є складовими клінкеру і виділяються у виді кристалів різної форми, розміру та структури. Найважливішими мінералами портландцементного клінкеру є:

- *трикальцієвий силікат* – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S);
- *двакальцієвий силікат* – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S);
- *трикальцієвий алюмінат* – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A);
- *чотирикальцієвий алюмоферит* – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF).

Основні клінкерні мінерали, здатні розчиняти у своїх кристалічних решітках різні види домішкових оксидів і утворювати *тверді розчини*. Тверді розчини клінкерних мінералів є основними його складовими або фазами. Вперше в 1883 р. Ле Шательє, досліджуючи під мікроскопом прозорі шліфи клінкеру, встановив наявність в них чотирьох основних фаз, а пізніше в 1897 р. Тернебом підтвердив ці спостереження і дав назви цим фазам. Основні з них, які складають до 75% маси клінкеру, мають назву аліт і беліт. *Аліт* – найбільш значний компонент клінкеру – являє собою, як вперше описав Тернебом, безбарвні кристали прямокутної чи гексагональної форми (рис. 9.13). *Беліт* у

клінкері знаходиться у вигляді округлих зерен темного кольору (рис. 9.14).



Рис. 9.13. Кристали аліту

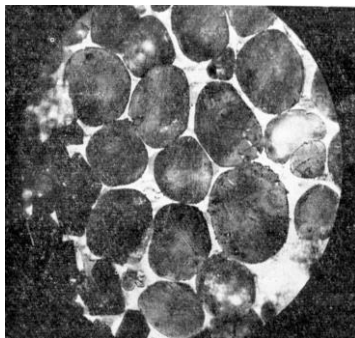


Рис. 9.14. Кристали беліту

Орієнтовний або “потенціальний” мінералогічний склад клінкеру можна розрахувати ґрунтуючись на вмісті в ньому окремих оксидів, встановлених хімічним аналізом і на значеннях їх певних співвідношень чи т.зв. *модулів*.

Мінералоутворення клінкеру відбувається в результаті реакцій, як у твердому стані, так й у рідкій фазі. Для типових сировинних сумішей, що містять в якості основних компонентів вапняк і глину, підготовчим процесом після випаровування механічно зв’язаної та адсорбційної води є видалення кристалохімічно зв’язаної води із глинистих мінералів, які відносяться до водних алюмосилікатів. Зокрема для мінералу *каолініту* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дегідратація супроводжується утворенням *метакаоліну* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Цей процес завершується при $600 \dots 700^\circ \text{C}$. Реакції у твердому стані між продуктами розпаду глинистих мінералів і CaCO_3 розпочинаються при $700 \dots 800^\circ \text{C}$. При $900 \dots 1000^\circ \text{C}$ інтенсивно іде дисоціація CaCO_3 , утворюється CaO і в результаті реакцій у твердому стані синтезуються первинні клінкерні мінерали: $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) і $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F).

З подальшим підвищенням температури підвищується основність алюмінатів: СА переходить у C_5A_3 , а потім у трикальцієвий алюмінат – $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A). Двокальцієвий ферит C_2F переходить в C_4AF (можливі алюмоферити й іншого складу).

Твердофазові процеси завершуються при $1260...1280^\circ C$. На їх швидкість впливає реакційна здатність сировинної суміші, обумовлена структурою вихідних компонентів, розміром їх зерен, видом і вмістом домішок.

При температурі близько $1280^\circ C$ у випалюваній сировинній суміші появляється евтектичний розплав і до $1450^\circ C$ у розплавлений стан переходить 20...30% маси суміші. В розплав повністю переходять алюмінати та алюмоферити кальцію (мінерали – плавні). Кількість розплаву, що утворюється, при певній температурі залежить від вмісту в суміші Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO та лугів. У розплав розчиняється деяка кількість двокальцієвого силікату – C_2S та CaO , що залишився у вільному стані після твердофазових реакцій. У результаті в рідкій фазі створюються умови для насичення C_2S оксидом кальцію й утворення основного мінералу портландцементного клінкеру – *трикальцієвого силікату* – C_3S , що кристалізується з розплаву разом з невеликими кількостями Al_2O_3 , MgO та іншими домішками утворюючи з ними твердий розчин – аліт. Виділенню з розплаву сприяє менша розчинність у ньому C_3S порівняно з C_2S і CaO .

Інтенсифікації процесу клінкероутворення сприяють добавки деяких речовин – *мінералізаторів* (фтористі, кремнефтористі сполуки, сірчаноокислий і хлористий кальцій та ін.), які при вмісті 0,1...1% знижують температуру утворення розплаву та прискорюють хімічні реакції.

У міру охолодження з розплаву кристалізується аліт, беліт, а також алюмінатна та алюмоферитна фази. Частина розплаву при звичайно прийнятих режимах охолодження не встигає закристалізуватися та входить у клінкер як скловидна фаза.

Експериментально встановлено, що залежно від умов утворення клінкерні мінерали можуть мати різноманітну форму. Наприклад, при сприятливих умовах кристали аліту мають правильну гексагональну призматичну форму, менш сприятливих – неправильну таблитчасту, при погіршених умовах кристалі-

зації – форму багатогранників із включеннями. При швидкому охолодженні клінкерного розплаву виникають голчасті та пластинчасті кристали. Великий вплив на форму кристалів здійснюють різноманітні домішки.

Вміст основних фаз у клінкері знаходиться в межах, %: C_3S – 50...65; C_3A – 5...12; C_2S – 15...25; C_4AF – 10...20. Для деяких спеціальних видів цементу мінералогічний склад може дещо не відповідати вказаним межам. Вміст скла в нормально охолоджену клінкері становить 6...12%, оксиду магнезії – до 5%, вільного CaO – до 1%.

Фазовий (хіміко-мінералогічний) склад клінкеру є одним із головних факторів, які впливають на властивості цементу. Основним носієм в'язучих властивостей портландцементу є аліт. З підвищенням його вмісту прискорюється тверднення цементу та підвищується його механічна міцність (рис. 9.15).

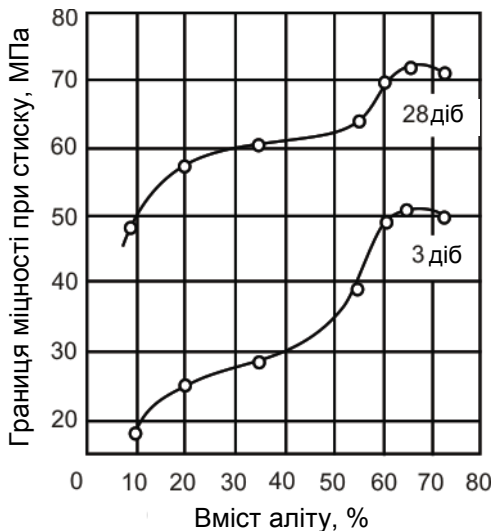


Рис. 9.15. Вплив вмісту аліту на міцність цементу

Деякі домішки, що входять в аліт, збільшують його гідралічну активність у порівнянні із чистим C_3S (Cr_2O_3 , Mn_2O_3 ,

P_2O_5 та ін.), інші (Fe_2O_3 , K_2O та ін.) – зменшують. При цьому вплив домішок спостерігається переважно в початковий термін тверднення.

Беліт твердне дуже повільно. Його гідралічна активність коливається залежно від вмісту в кристалах домішкових іонів. Наявність цих домішок призводить до стабілізації в клінкері активної β -форми C_2S . При переході β -форми в більш низькотемпературну й неактивну γ -форму можливе саморозсіпання C_2S , пов'язане з суттєвою перебудовою структури і збільшенням об'єму приблизно на 10%.

Трикальцієвий алюмінат C_3A у порівнянні з іншими клінкерними мінералами твердне найбільш швидко, суттєво прискорюючи тверднення цементу в ранньому віці, але не сприяючи збільшенню кінцевої міцності цементу. Підвищення вмісту алюмоферитної фази, навпаки, дещо знижує міцність у перші строки тверднення, проте надалі забезпечує тривале її наростання.

Клінкерне скло або скловидна фаза утворюється з рідкої фази клінкеру, що не встигла закристалізуватись при швидкому охолодженні. Вона складається переважно з оксидів кальцію, алюмінію та заліза. Активність скловидної фази залежить від її складу й підвищується зі збільшенням вмісту в ній Al_2O_3 .

Вміст вільного оксиду кальцію в клінкері повинен бути не більше 0,5...1%, при підвищеному вмісті він викликає нерівномірність об'єму та тріщиноутворення у затверділому цементному камені, бетонах і розчинах. Аналогічно на властивості цементу може впливати й MgO , що кристалізується в клінкері у вигляді мінералу периклазу. Вміст в клінкері MgO допускається до 5%. Позитивно відображається перехід частини MgO у тверді розчини, утворені клінкерними мінералами, а також у склоподібну фазу.

Лужні сполуки у клінкері містяться у кількості 0,5...1% у перерахунку на Na_2O+K_2O . Луги знижують міцність, можуть викликати хибне тужавлення цементу й утворення висолів на поверхні розчинів і бетонів. Крім того при використанні в бетонах заповнювачів, які містять аморфний кремнезем, їх реакція з

лугами цементу може викликати небезпечні деформації й утворення тріщин.

Поряд із фазовим складом клінкеру властивості цементу в значній мірі визначаються його *мікроструктурою*, яку помітно під оптичним й електронним мікроскопом. Все різноманіття структур клінкеру можна звести до двох основних видів: нерівномірнозернистої (*гломеробластична*) та рівномірнозернистої (*монадобластична*) структури, (рис. 9.16, 9.17). Клінкери першого типу (рис. 9.17) характеризуються розподілом основних клінкерних мінералів – аліту і беліту у вигляді групових скупчень різної величини, що чергуються. Рівномірнозерниста структура (рис. 9.16) характеризується рівномірним розподілом одиначних кристалів клінкерних мінералів.

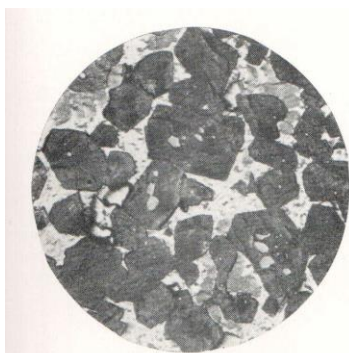


Рис. 9.16. Алітовий клінкер
рівномірнозернистої
структури



Рис. 9.17. Алітовий клінкер
нерівномірнозернистої
структури

На структуру клінкеру, форму кристалів, їх розмір і характер розподілу впливає вид сировинних матеріалів, розмір зерен сировинної шихти, кількість і склад рідкої фази, що утворюється при частковому плавленні сировинної суміші в процесі випалу, технологія виробництва. Так, “жирні” (пластичні) глини більш рівномірно розподіляються в сировинній суміші, чим “пісні” (малопластичні), для рівномірного розподілу яких необхідний більш тонкий помел та ретельне перемішування. Значний вплив

на мікроструктуру клінкеру здійснюють різного роду домішки, як природні, які знаходяться у сировинних матеріалах, так і штучно введені. Наприклад, домішки лугів, MgO , P_2O_5 суттєво спотворюють форму кристалів аліту та беліту. Введення добавок фторидів у сировинну суміш з метою зменшення температури клінкероутворення призводить до отримання добре огранованих кристалів правильної геометричної форми.

Мікроструктура клінкеру при випалі в печах, які працюють на пиловугільному паливі, значно відрізняється від мікроструктури клінкеру на беззольному газовому паливі. В останньому випадку кристали мають більш чітку й правильну форму.

Доведено, що клінкери з монадобластичною структурою дають можливість отримати цементи з більшою активністю, чим із гломеробластичною. Найбільшу гідравлічну активність мають клінкери, в яких середній розмір кристалів аліту становить 20...40 мкм.

Фазовий склад і особливості структури цементного клінкеру визначають за допомогою різних фізико-хімічних методів, із яких найпоширеніші петрографічний та рентгеноструктурний.

Тверднення портландцементу та структура цементного каменю. Тверднення цементу – перехід пластичного цементного тіста в штучний цементний камінь – результат комплексу складних хімічних та фізико-хімічних процесів. Вони розпочинаються вже в перші хвилини після замішування цементу з водою і продовжуються практично на протязі всього періоду експлуатації бетонів і розчинів у виробках та конструкціях. При цьому в період експлуатації матеріалів на основі цементу поряд з процесами тверднення, що позитивно впливають на будівельно-технічні властивості бетонів і розчинів, можливим є розвиток деструктивних процесів під дією агресивних факторів навколишнього середовища.

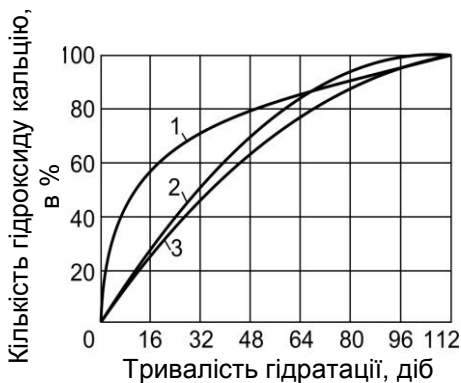


Рис. 9.18. Швидкість утворення Ca(OH)_2 при гідратації силікатів кальцію:
 1 – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 2 – $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$;
 3 – $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

До хімічних процесів при твердненні цементу можна віднести процеси гідратації, гідролізу і обмінної взаємодії, що протікають при замішуванні цементу водою. Вода в процесі взаємодії з цементом насичується гідроксидом кальцію, який є продуктом гідролізу клінкерних мінералів (рис. 9.18), а також гіпсом і лугами, що містяться в цементі. Наявність і концентрація цих речовин в рідкій фа-

зі твердіючого цементу суттєво впливають на склад гідратних новоутворень.

Основні клінкерні мінерали-силікати при взаємодії з водою утворюють гідросилікати кальцію – слабозакристалізовані сполуки, що мають перемінний склад.

Склад і структура гідросилікатної фази, що утворюється в просторі, раніше зайнятому цементним зерном і водою, різні у зовнішніх та внутрішніх частинах зерна (рис. 9.19). Вже через 1 добу тверднення цементного каменю в електронному мікроскопі можна бачити кристали гідросилікату кальцію, розташовані на поверхні основного мінералу цементу – аліту (C_3S).

У порівнянні з трикальцієвим силікатом гідратація $\beta\text{-C}_2\text{S}$ відбувається повільно особливо в початковий період тверднення. Згідно даних Ю.М. Бутта і В.В. Тимашева ступінь гідратації $\beta\text{-C}_2\text{S}$ складає через 1 добу – 5...10%, 28 діб – 30...50%, тоді як для C_3S через 1 добу – 25...35%, 28 діб – 78...80%.

Високою гідратаційною активністю характеризуються алюмінати кальцію. Первинними продуктами гідратації алюмінатної фази цементу є переважно гексагональні гідроалюмінати

кальцію типу $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{14}), які переходять у кубічний гідроалюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6).

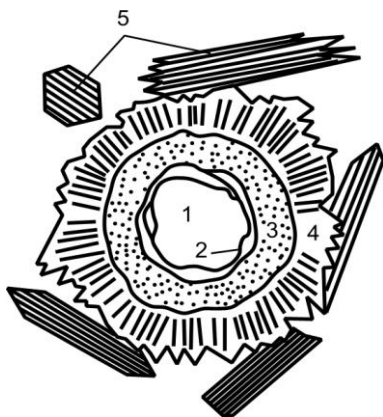


Рис. 9.19. Схематичне зображення реакуючого з водою зерна C_3S :

1 – негідратоване ядро; 2 – первинний гідрат C_3SH_x ; 3 – вторинні дрібнокристалічні гідросилікати кальцію (внутрішній продукт); 4 – третинні кристалічні гідросилікати кальцію (зовнішній продукт); 5 – окремі великі кристали, дендрити

Гіпс, що вводиться в цемент для регулювання строків тужавлення, підвищення активності силікатів утворює залежно від концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в рідкій фазі гідросульфоалюмінати три- або моносольфатної форми. Кристали гідросульфо-алюмінату трисульфатної форми ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) – *етрингіту*



Рис. 9.20. Утворення кристалів етрингіту в гідратуючій цементній системі

(рис. 9.20) мають голкоподібну або призматичну форму і утворюються поблизу поверхні зерен C_3A та в міжзерновому просторі. Етрингіт не є стійким у водних розчинах з вмістом CaO менше 0,027 г/л, а також при підвищеній температурі.

З підвищенням температури прискорюється взаємодія цементу з водою, що характерно для усіх хімічних реакцій.

Кінетика гідратації мінералів портландцементного клінкеру та їх суміші в портландцементі описується емпіричним рівнянням:

$$L = k \lg \tau + B, \quad (9.10)$$

де L – ступінь гідратації;

τ – час;

k і B – константи.

Підвищення температури на 10°C викликає збільшення k в межах від 10 до 45%. При пониженні температури ступінь гідратації цементу суттєво знижується. Швидкість і ступінь гідратації цементу при від'ємних температурах можна підвищувати введенням хімічних добавок, що знижують точку замерзання рідкої фази.

До теперішнього часу склалися два протилежні погляди на механізм гідратації цементу. Частина дослідників дотримуються так званого *скрізьрозчинного механізму*, згідно з яким процесу гідратації передуює розчинення безводних сполук. Ряд вчених віддає перевагу топохімічному або змішаному механізму гідратації. За *топохімічним механізмом* молекули води або іони H^+ і OH^- приєднуються безпосередньо до поверхневих шарів кристалів з утворенням первинних гідратованих шарів певної товщини і подальшим переходом гідратованих іонів в розчин. За *змішаним механізмом*, на користь якого свідчать експериментальні дані, отримані в останні роки, гідратація відбувається спочатку внаслідок розчинення, а потім – топохімічно.

Відповідно до кристалізаційної теорії Ле Шательє внаслідок більш високої розчинності клінкерних мінералів порівняно з кристалогідратами останні, утворюючи перенасичені розчини, виділяються з цементно-водної суспензії і формують кристалічний зросток.

Основне положення теорії Ле Шательє про те, що гідратація цементу відбувається через розчин, є вихідним у сучасних уявленнях більшості дослідників щодо процесів тверднення мінеральних в'язучих.

За колоїдною теорією Міхаеліса вода безпосередньо взаємодіє з поверхнею цементних мінералів, і процеси гідратації

проходять без їх розчинення (топохімічний механізм). Утворені колоїдні системи – *гідрогелі* зневоднюються, як вважав Міхаеліс, і мають перемінний склад в результаті «внутрішнього відсмоктування» води, що сприяє твердненню і утворенню цементного каменю. Міхаеліс не заперечував виникнення в процесі тверднення цементу кристалічних новоутворень, але не надавав їм вирішального значення. Завдяки вдосконаленню методів досліджень і особливо залученню рентгенографічного і електронномікроскопічного методів аналізу, в наш час доведена кристалічна (субмікрокристалічна) природа гідратів, в тому числі і колоїдної дисперсності.

О.О. Байков виділив три періоди при твердненні цементу: підготовчий або період розчинення (до початку тужавлення); колоїдацію (стадія гідратації) і період кристалізації з утворенням кристалічного зростку. Головне положення теорії Байкова, актуальне для розвитку сучасних теоретичних уявлень, полягає у можливості значної частини в'язучого гідратуватися за топохімічною схемою.

З позицій фізико-хімічної механіки П.О. Ребіндер поділив процес тверднення на три стадії:

а) розчинення у воді нестійких клінкерних фаз і виділення кристалів;

б) утворення *коагуляційної структури* – рихлої просторової сітки;

в) ріст і зрощування кристалів.

Утворення коагуляційної структури супроводжується тужавленням цементного тіста. Природа тужавлення цементного тіста до кінця ще не встановлена. Існує гіпотеза про те, що воно зумовлене осмотичним зв'язуванням води колоїдним гелем. Встановлено також, що тужавлення цементу зумовлено переважно іммобілізацією води гідросилікатними фазами; роль гіпсу, що вводиться в цементний клінкер, зводиться до регулювання процесу тужавлення і підвищення активності силікатних фаз клінкеру. Оптимальне дозування гіпсу залежить від кількості трикальцієвого алюмінату в цементі і тонкості його помелу.

З розвитком процесів гідратації, збільшенням концентрації гідратних новоутворень, зменшенням і повним зникненням

прошарків води між контактуючими частинками виникає просторовий каркас *конденсаційно-кристалізаційної* структури. Така структура не є тиксотропною, для неї характерні контакти зростання кристалів відповідних гідратів, що під впливом напружень деформуються і безповоротно руйнуються.

Відповідно до уявлень, розвинених П.О. Ребіндером, з перенасиченого розчину новоутворення кристалізуються в два етапи. На протязі першого відбувається формування каркасу з виникненням контактів зростання між кристалами новоутворень. При цьому можливим є також ріст кристалів, що зростаються між собою. Протягом другого етапу нові контакти не виникають, а відбувається лише обростання вже існуючого каркасу і ріст його кристалів. Вирішальну роль відіграє ступінь перенасичення розчину. При малому перенасиченні кількість кристалів незначна, вони не зростаються. Для найбільшої міцності штучного каменю необхідними є оптимальні умови гідратації, що забезпечують виникнення кристалів новоутворень достатньої величини.

На фізико-механічні властивості цементного каменю істотно впливають геометричні параметри новоутворень і пор, що характеризують мікроструктуру.

Гідратована частина портландцементного каменю складається з субмікрокристалічної гідросилікатної маси, пронизаної кристалами гідроксиду кальцію, гідросульфоалюмінатів і гідросульфоферитів кальцію.

Поряд з гідратними новоутвореннями цементний камінь включає непрореаговану частину зерен цементу, вміст яких з часом зменшується. Так, зерна цементу розміром до 5 мкм майже повністю гідратуються протягом 1...3 діб, а до 10 мкм через місяць.

Цементний камінь пронизаний порами розміром від 0,1 до 100 нм, (рис. 9.21).

Існує ряд класифікацій пор цементного каменю залежно від розміру та походження. Залежно від розміру пор в цементному камені їх прийнято зазвичай ділити на три групи: *мікропори* (менше 2 нм), *мезопори* (2...50 нм) і *макропори* (більше 50 нм). З врахуванням походження пори можуть класифікуватися

на наступні групи: *пори гелю* – 0,5...30 нм, *капілярні та контракційні* – 30...50 мкм, *мікроповітряні* 0,1...1 мм, *пори недоущільнення* – більше 1 мм.

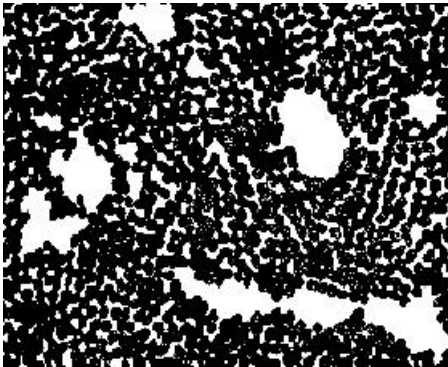


Рис. 9.21. Спрощена модель структури цементного каменю

У гідратних сполуках, що утворюються при твердненні цементу, вода хімічно зв'язана і видаляється при температурі 200...500° С. Адсорбційними і капілярними силами утримується міжшарова, цеолітна, капілярна, гігроскопічна вода. Вільна вода знаходиться у великих порах.

Загальна пористість цементного каменю змінюється від 25 до 50% і залежить переважно від водоцементного відношення (В/Ц). Розподіл пор в цементному камені залежить також від температурно-вологісних умов тверднення цементу, його мінерального складу, тривалості тверднення і ступеня гідратації (рис. 9.22, 9.23).

Значно змінюється порова структура цементного каменю при тепловологісній обробці. При пропарюванні збільшується не лише загальна пористість, але й об'єм макропор при одночасному зменшенні об'єму мікро- і перехідних пор.

Загальний об'єм пор в цементному камені, віднесений до 1 г цементу ($\Pi_{ц.к}$), описується рівнянням:

$$\Pi_{ц.к} = B / Ц - 0,23\alpha, \quad (9.11)$$

де α – частина прогідратованого цементу або *ступінь його гідратації*. Формула отримана з емпірично обґрунтованого припущення, що при повній гідратації 1 г цементу хімічно зв'яже приблизно 0,23 г води.

Об'єм пор гелю (Π_r), тобто простір між частинками гідратованого цементу:

$$\Pi_z = \frac{0,19\alpha\rho_y}{1 + \rho_y B / \Pi} . \quad (9.12)$$

Капілярна пористість цементного каменю:

$$\Pi_k = \Pi_0 - \Pi_z = \frac{\rho_y (B / \Pi - 0,42\alpha)}{1 + \rho_y B / \Pi} . \quad (9.13)$$

Характер зміни загальної, капілярної і гелевої пористості цементного каменю зі збільшенням тривалості твердіння і ступеню гідратації наведено на рис. 9.22, 9.23.

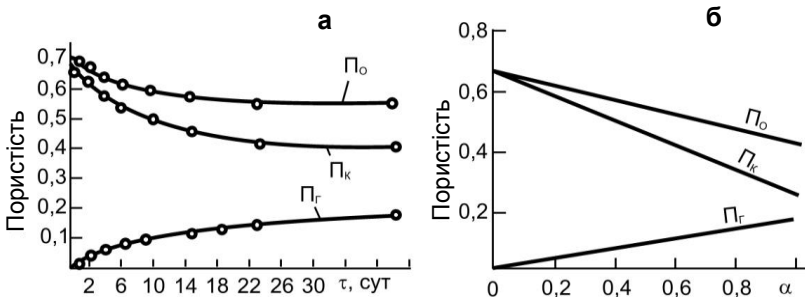


Рис. 9.22. Залежність загальної (Π_0), капілярної (Π_k) та гелевої (Π_r) пористості цементного каменю ($B/\Pi=0,7$) від:
а – часу твердіння; **б** – ступеня гідратації цементу

Взаємодія цементу з водою супроводжується *контракцією* – зменшенням об'єму системи цемент-вода в порівнянні з об'ємом вихідних матеріалів. Контракцію виражають зазвичай в мілілітрах на 100 г цементу. За даними В.В. Некрасова контракція цементів становить в середньому 5...7 мл на 100 г. На величину контракції впливають мінералогічний склад цементу, тонкість помелу і V/Π . При збільшенні V/Π від 0,25 до 0,8 величина контракції збільшується в два рази.

При твердінні цементного каменю в умовах, що виключають випаровування води з пор або її поглинання, контракційний об'єм може бути обчислений за формулою:

$$\Pi_{\kappa\text{H}} = \frac{(0,06...0,09)\alpha}{B / \text{Ц} + 0,32}. \quad (9.14)$$

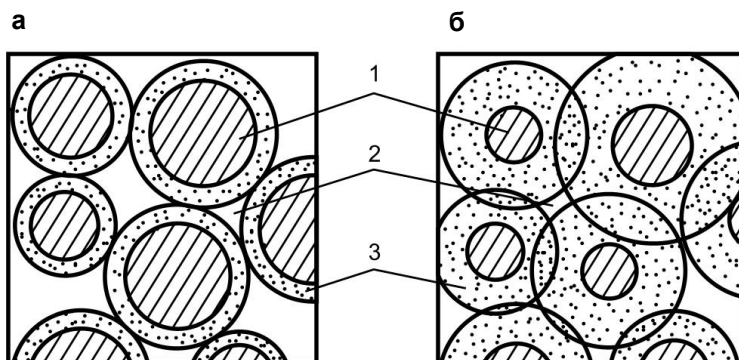


Рис. 9.23. Зміна капілярної пористості цементного каменю в умовах триваючої гідратації цементу:

а – при $\alpha=0,3$; **б** – при $\alpha=0,7$; 1 – не до кінця гідратоване зерно цементу; 2 – капілярні пори; 3 – цементний гель

При утворенні контракційного обсягу в системі, що твердне, виникає вакуум, під впливом якого він заповнюється водою або повітрям залежно від умов твердіння.

Ступінь гідратації цементів α до 28-добового віку нормального твердіння зазвичай досягає 0,5...0,8.

На міцність цементного каменю переважно впливають капілярні пори. За Т.К. Пауерсом залежність між границею міцності при стиску ($R_{\text{ц.к.}}$) і капілярною пористістю (Π_{κ}) має вид:

$$R_{\text{ц.к.}} = K(1 - \Pi_{\kappa})^n, \quad (9.15)$$

де K і n – константи, значення яких залежать від міцності цементного каменю при нульовій пористості.

Пізніше він встановив, що при прогнозуванні міцності цементного каменю необхідно враховувати і об'ємне співвідношення різних за розміром пор.

Властивості портландцементу. Властивості цементу як порошкоподібного продукту характеризуються густиною, показниками дисперсності або тонкості подрібнення, гігроскопічності.

тю. *Густина* (дійсна густина) портландцементу характеризує його масу в одиниці об'єму без урахування пор і порожнин, тобто в абсолютно щільному стані. Вона коливається в діапазоні 3,1...3,2 г/см³. На густину цементу істотно впливає вміст алюмоферитної фази (густина $C_4AF=3,77$ г/см³). Її можна збільшувати, вводячи до складу цементного клінкеру оксиди важких металів, наприклад, барію. Зменшують густину портландцементу активні мінеральні добавки. Для пуцоланових і шлакових портландцементів, що містять підвищену кількість мінеральних добавок, густина знаходиться в діапазоні 2,7...2,9 г/см³.

Насипна густина портландцементу враховує об'єм міжзернових порожнин. Для портландцементу в пухкому стані вона коливається в межах 900...1100 кг/м³, ущільненому – 1400...1700 кг/м³. Насипна густина істотно знижується при збільшенні тонкості помелу цементу.

Тонкість помелу цементу – найважливіший показник його якості, з яким пов'язано більшість інших будівельно-технічних властивостей. Тонкість помелу встановлюють ситовим аналізом, визначенням питомої поверхні і зернового (гранулометричного) складу.

Найбільш сприятливими для отримання міцного цементного каменю є зерна розмірами до 30 мкм. У звичайних цементних фракціях вміст даної фракції не перевищує 40...50%, у високоміцних 55...65%, в особливо міцних – більше 70%.

Зерна фракції 0...3 мкм забезпечують високу міцність цементу у віці однієї доби, але в подальшому зростання міцності зупиняється. Зерна більші 30 мкм забезпечують приріст і збереження міцності цементного каменю протягом багатьох років. Зерна більші 40...60 мкм зазвичай повністю не гідратуються і виконують у цементному камені, в основному, роль *мікронаповнювачів*, що дозволило В.Н. Юнгу назвати цементний камінь мікробетоном.

Рациональна дисперсність портландцементу встановлюється, з урахуванням хіміко-мінералогічного складу вихідного клінкеру залежно від класу (марки) цементу і необхідної міцності, особливо в початковий період тверднення.

Важливою властивістю цементу, що визначає його збереження, зміну активності при тривалому зберіганні є *гігроскопічність*. Загальний характер сорбції водяної пари за даними М.І. Хігеровича наведено на рис. 9.24. За п'ять місяців спостережень, що проводилися при відносній вологості повітря $W=75\%$, портландцементи поглинули 7...8% вологи, гідрофобні цементи, що містять гідрофобізуючу добавку асидол – 2...3%. Знижують гігроскопічність цементу добавки та інші ПАР.

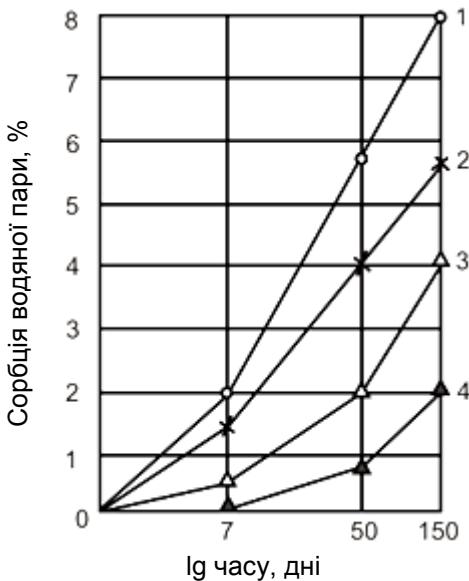


Рис. 9.24. Загальний характер кінетики сорбції водяної пари при перебуванні цементів у вологому середовищі ($W = 75\%$):

- 1 – цемент без добавок; 2 – добавка ЛСТ 0,15%; 3 – ЛСТ 0,15%+асидол 0,05%; 4 – асидол 0,1%

Із властивостей цементного тіста, які значною мірою характеризують якість цементу і підлягають обов'язковому випробуванню для кожної партії, можна виділити його водопотребу та терміни тужавлення.

Водопотребу цементу умовно характеризують *нормальною густиною*, тобто кількістю води в проц. від маси цементу, необхідної для надання цементному тісту певної стандартної консистенції. Така консистенція характеризується певним зануренням в цементне тісто товчачика приладу Віка. Нормальна густина портландцементу знаходиться в межах 24...28%. Вона

збільшується зі збільшенням в цементі вмісту алюмініатів, вологомістких мінеральних добавок осадового походження, таких як опока, трепел, діатоміт та ін. Пуццоланові портландцементи ма-

ють нормальну густоту 30...35%. Дещо збільшує нормальну густоту цементу підвищення його питомої поверхні.

Найбільш ефективним технологічним прийомом зменшення нормальної густоти цементу є введення в його склад пластифікуючих ПАР. Сучасні добавки суперпластифікатори (гіперпластифікатори) дозволяють знизити нормальну густоту цементу до 17...18%. При такій нормальній густоті вміст води з урахуванням можливого ступеня гідратації достатній лише для хімічного зв'язування цементом.

Зі збільшенням нормальної густоти зростає кількість надлишкової води в цементному тісті і збільшується капілярна пористість цементного каменю, з якою тісно пов'язані міцність, морозостійкість, усадка, корозійна стійкість бетонів і розчинів.

Тужавлення цементного тіста супроводжується втратою його пластичності і характеризується здатністю витримувати мінімальне навантаження, що вимірюється зусиллям, яке створюється голкою приладу Віка. Регулювання строків тужавлення забезпечують за рахунок введення в портландцемент добавки гіпсу. Без введення добавки гіпсу цемент схоплюється практично миттєво. Дводонний гіпс уповільнює тужавлення портландцементу. Сповільнююча дія гіпсу пов'язана з утворенням на поверхні зерен C_3A (найбільш швидкотверднучої фази цементу) захисних оболонок гідросульфоалюмінату. Останні дослідження показали, що механізм впливу гіпсу пов'язаний зі зміною концентрації активних центрів на частинках цементу, яка впливає на коагуляційні процеси.

Процеси тверднення цементу супроводжуються об'ємними змінами цементного каменю. Для кондиційного портландцементу об'ємні зміни при переході з пластичного тіста в твердий стан не повинні супроводжуватися неприпустимими деформаціями і утворенням тріщин. Цією вимогою зумовлена обов'язковість випробування цементу на *рівномірність зміни об'єму*, передбаченої чинним стандартом.

Основною причиною нерівномірної зміни об'єму цементного каменю є гідратація в ньому оксидів кальцію і магнію, які залишилися у вільному стані після випалу клінкеру. У деяких випадках така нерівномірність пов'язана з утворенням в уже за-

тверділому цементі гідросульфоалюмінату кальцію при підвищеній дозі добавки гіпсу.

Процеси тверднення цементу супроводжуються виділенням значної кількості тепла.

Для розрахунку питомого *тепловиділення* q_τ при використанні портландцементу без мінеральних добавок запропоновано аддитивне рівняння:

$$q_\tau = a_\tau C_3S + v_\tau C_2S + c_\tau C_3A + d_\tau C_4AF, \quad (9.16)$$

де a_τ , v_τ , c_τ , d_τ – коефіцієнти, що характеризують участь мінералів у тепловиділенні цементу для віку τ діб (табл. 9.7).

Таблиця 9.7

Коефіцієнти, що характеризують участь клінкерних мінералів в процесі тепловиділення портландцементу в кДж/кг

| Тривалість тверднення, діб | Мінерал | | | |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| 3 | 3,902 | 0,668 | 6,371 | -0,500 |
| 7 | 4,591 | 0,970 | 8,690 | -1,739 |
| 28 | 4,796 | 0,643 | 9,656 | 0,588 |
| 90 | 4,969 | 0,970 | 10,324 | 1,394 |
| 180 | 5,124 | 1,869 | 10,319 | 1,604 |
| 365 | 5,330 | 2,234 | 10,605 | 1,68 |

Використання рівняння (9.16) при прогнозуванні тепловиділення реальних цементів на практиці зустрічається рідко. Це зумовлене тим, що бездобавочні цементи використовуються в дуже обмеженій кількості, проте і для них, крім мінералогічного складу (рис. 9.25), на тепловиділення істотно впливають тонкість помелу, наявність домішок та ін.

Всі фактори, що прискорюють процес гідратації, викликають відповідне збільшення тепловиділення цементу і навпаки.

Значною мірою зменшує тепловиділення введення в цемент мінеральних добавок, що широко використовується в практиці зведення масивних бетонних споруд.

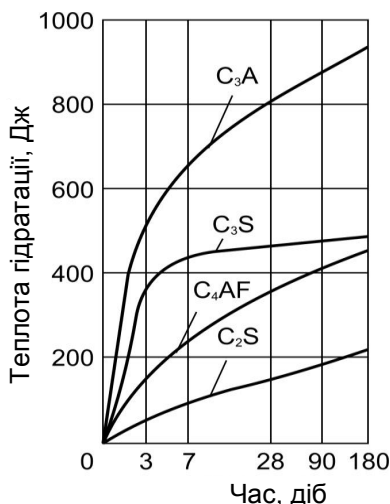


Рис. 9.25. Тепловиділення при гідратації клінкерних мінералів

речовинний склад портландцементу, його зерновий склад і питома поверхня.

Дослідження на синтетичних мінералах (рис. 9.26) показали, що найбільшу абсолютну міцність у віці до 1 року має C₃S. За інтенсивністю наростання міцності перше місце займає C₃A, який має, однак, низьку абсолютну міцність в пізні строки тверднення. Мономінеральний камінь на основі C₂S досягає високої міцності у віці лише більше 6 місяців.

Разом з хіміко-мінералогічним складом суттєвий вплив на міцність цементу можуть

Характеристиками міцності цементу являються *марка* – нормована середня величина 28-добової міцності цементу на стиск (в МПа×10) або *клас міцності* який повинен мати цемент в 28 добовому віці при довірчій ймовірності 95% і випробуванні зразків, що були виготовлені і тверднули в певних стандартних умовах.

На величину *активності* – міцності стандартних зразків цементу при стиску в 28 діб впливають в основному, хіміко-мінералогічний склад і структура клінкеру,

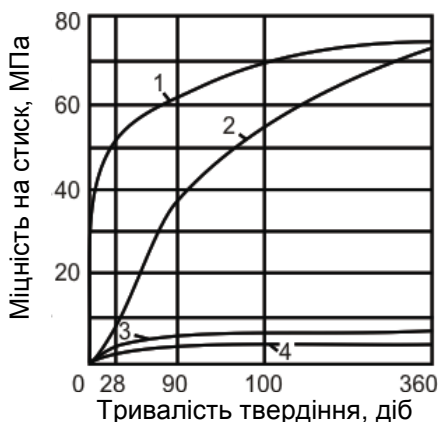


Рис. 9.26. Кінетика зростання міцності мономінерального каменю в часі:

1 – C₃S; 2 – β - C₂S; 3 – C₃A;
4 – C₂(A, F)

мати особливості кристалохімічної структури клінкерних мінералів. Так, Е. Гжимек, досліджуючи вплив будови кристалів аліту на швидкість гідратації і міцність портландцементу, встановив, що зміна співвідношення геометричних осей кристалів може змінювати міцність у 2 рази і більше.

Як зазначалось раніше, при оптимальному вмісті двоводний гіпс не лише забезпечує регулювання строків тужавлення, але і сприяє підвищенню міцності портландцементу. Оптимальне дозування гіпсу залежить від кількості трикальцієвого алюмінату і тонкості помелу цементу. Підвищення вмісту гіпсу в межах допустимої концентрації SO_3 призводить до додаткового уповільнення тужавлення цементу, проте швидкість наростання міцності при цьому збільшується, особливо в ранні строки.

Ефект впливу мінеральних добавок на міцність портландцементу залежить з одного боку від їх пуцоланової активності, здатності збільшувати об'єм гідратних новоутворень і брати участь в структуроутворенні цементного каменю, а з іншого – від їх водопотреби, зміни при їх введенні нормальної густоти цементу і пористості цементного каменю.

Найменшому негативному ефекту на міцність портландцементу сприяє добавка гранульованих доменних шлаків, що активізуються під впливом вапна, яке виділяється при гідролізі аліту, і проявляють при цьому в'язучі властивості. Меншою мірою порівняно з іншими активними мінеральними добавками знижує міцність цементу також кам'яновугільна золавиносу, хоча вона має відносно невелику пуцоланову активність. Це можна пояснити її деякою пластифікуючою дією, завдяки сферичній формі частинок і гладкій текстурі їх поверхні (рис. 9.27).

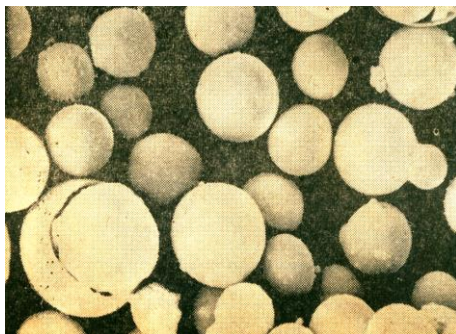


Рис. 9.27. Мікрофотографія фракції золи 20...25 мкм в електронному мікроскопі

Вплив добавок на тверднення та властивості цементу.

У технології цементу суттєве значення мають добавки, які умовно поділяють на хімічні і мінеральні. Існує декілька систем класифікації *хімічних добавок* в цементних системах – за механізмом їх дії, хімічним складом, основним технологічним ефектом. В табл. 9.8 наведена класифікація основних хімічних добавок, запропонована в європейських нормах (EN 934-2).

Таблиця 9.8

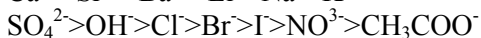
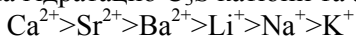
Класифікація добавок за EN934-2

| Призначення | <i>Технологічний ефект в бетонах</i> |
|--|---|
| Зменшення кількості води – пластифікатори* | Зниження водовмісту в даній бетонній суміші без зміни консистенції або збільшення легкоукладальності без зміни водовмісту |
| Значне зменшення кількості води – супер-пластифікатори** | Значне зниження водовмісту в даній бетонній суміші без зміни консистенції або значне збільшення легкоукладальності без зміни водовмісту |
| Зменшення водовідділення у бетонній суміші | Запобігання втратам води за рахунок довільного водовідділення |
| Повітрявтягування | Втягування в процесі перемішування бетонної суміші певної кількості дрібних, рівномірно-розподілених бульбашок повітря, які залишаються в структурі затверділого бетону |
| Прискорення тужавлення | Скорочення тривалості періоду переходу суміші з пластичного в твердий стан |
| Прискорення твердіння | Збільшення швидкості зростання міцності бетону зі зміною або без зміни строків тужавлення |
| Сповільнення тужавлення | Подовження тривалості періоду переходу суміші з пластичного в твердий стан |
| Ущільнення структури бетону | Зменшення капілярної пористості бетону |

Примітки: * пластифікатор знижує водовміст бетонної суміші на 5...12%; ** суперпластифікатор знижує водовміст бетонної суміші на 12...30% і більше.

З прискорювачів тверднення цементних систем найбільшою мірою досліджений хлорид кальцію. Ця добавка була запропонована в 1885 р. У. Міллером і С. Ніколсом. Проте застосування CaCl_2 в бетонах обмежене через прискорення корозії цементного каменю в сульфатному середовищі.

Згідно даних В.С. Рамачандрана за прискорюючим впливом на гідратацію C_3S катіони та аніони розміщуються у ряди:



Інші автори (Х. Мураками та Х. Танака) вважають, що за прискорюючим впливом найсильнішим із аніонів є Cl^{-} , йому дещо поступається $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Хімічні добавки-прискорювачі вводять для підвищення ранньої міцності бетону, зменшення витрати цементу, скорочення тривалості теплової обробки виробів, зниження температури прогріву і тривалості попереднього витримування. Ефективність введення прискорювачів тверднення збільшується від скорочення циклу тепловологісної обробки, зниження марки цементу і класу бетону, температури ізотермічного прогріву.

Добавки поверхнево-активних речовин (ПАР) поділяють на *іоногенні* та *неіоногенні*. Перші дисоціюють у воді і водних розчинах на поверхнево-активний іон і вуглеводневу частину молекули (рис. 2.15), другі такої властивості не мають.

Добавки ПАР поділяють також на *гідрофілізуючі* та *гідрофобізуючі*. З гідрофілізуючих добавок широко відомі аніоноактивні ПАР: лігносульфонати, гідроксикарбонові кислоти та їх солі, вуглеводи та їх похідні, а також синтетичні речовини – суперпластифікатори, що отримують конденсацією з формальдегідом нафталін- або меламінсульфокислоти та ін. Ці добавки водорозчинні, тому їх можна вводити з водою замішування. Гідрофілізуючі ПАР покращують змочування цементного тіста водою.

При введенні добавок ПАР, які чинять пластифікуючу дію внаслідок їх адсорбції переважно на гідратних новоутвореннях зменшується міжфазова енергія і полегшується дезагрегація (дефлокуляція) частинок. При цьому вивільняється більша частина води, іммобілізованої флокулами частинок, що гідратують-

ся, це і обумовлює пластифікуючий ефект. Окрім того, адсорбційні шари ПАР згладжують мікрорельєф частинок, зменшуючи коефіцієнт тертя між ними.

У механізмі дії пластифікуючих ПАР, і зокрема суперпластифікаторів, важливе значення має виникнення на частинках твердої фази в результаті адсорбції електрокінетичного потенціалу (ξ -потенціалу), що призводить до відштовхування частинок і запобігає їх коагуляції. Для цементів з різним мінералогічним складом значення ξ -потенціалу відрізняються, що зумовлює і різний ступінь пластифікації цементного тіста. Величина ξ -потенціалу, що має від'ємний знак, залежить від адсорбційної здатності ПАР. Ефект електростатичного відштовхування частинок цементу, зумовлений ξ -потенціалом на поверхні частинок, переважає в механізмі дії суперпластифікаторів нафталіно-та меламінформальдегідного типу. Для деяких добавок типу полікарбоксилатних суперпластифікаторів взаємне відштовхування частинок цементу і пластифікуючий ефект обумовлені значною мірою так званим стеричним ефектом, викликаним формами ланцюгів макромолекул і характером зарядів на поверхні зерен цементу і гідратів.

При введенні в цементні системи *мінеральних добавок* проходять як хімічні, так і фізико-хімічні процеси їх взаємодії з цементом і продуктами його гідратації. До основних хімічних процесів відносять процеси взаємодії матеріалів, що мають пуцоланову активність, з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що виділяється при гідролізі аліту і меншою мірою інших клінкерних мінералів. При цьому утворюються, переважно, гідросилікати з низьким ступенем закристалізованості та з перемінним складом. На пуцоланову активність, окрім хіміко-мінералогічного складу і структури, впливає тонкість подрібнення добавок. Кінетика взаємодії гідроксиду кальцію з активними добавками також залежить від температурно-вологісних умов тверднення.

Цементний камінь за визначенням В.Н. Юнга можна вважати "*мікробетоном*". Значна частина цементних зерен гідратується не повністю і виконує роль своєрідних наповнювачів цементного каменю. Глибина гідратації окремих мінералів не є однаковою і, як слідує з даних Ю.М. Бутта (табл. 9.9), навіть у 6

міс. не перевищує для найбільш активного мінералу C_3S – 15 мкм, а найменш активного C_2S – 2,7 мкм.

Таблиця 9.9

Глибина гідратації клінкерних мінералів

| Мінерали | Гідратація протягом | | | | |
|----------|---------------------|-------|--------|-------|-------|
| | 3 діб | 7 діб | 28 діб | 3 міс | 6 міс |
| C_3S | 3,5 | 4,7 | 7,9 | 14,5 | 15,0 |
| C_2S | 0,6 | 0,9 | 1,0 | 2,6 | 2,7 |
| C_3A | 10,7 | 10,4 | 11,2 | 13,8 | 14,5 |
| C_4AF | 7,7 | 8,0 | 8,4 | 12,2 | 13,2 |

Численними дослідженнями показано, що окрім «природних» наповнювачів, якими є непрогідратовані ядра більшої частини клінкерних частинок, у цементі і бетонні суміші можуть бути успішно введені «штучні» наповнювачі (мікронаповнювачі) – тонкомелені практично нерозчинні у воді неорганічні речовини, що складаються з частинок розміром менше 150 мкм.

При оптимальній концентрації і дисперсності добавок утворюється дрібнозерниста структура в'язучого, що позитивно відображається на технічних властивостях штучного каменю. При введенні мінеральних добавок в систему «цемент-вода» швидкість тверднення і міцність зростають до тих пір, доки всі їх зерна залишаються оточеними продуктами гідратації.

При надлишку добавок з високою дисперсністю зерен виникають ділянки самонапруження, що при зростанні кристалів може призвести до утворення тріщин і інших порушень однорідності мікроструктури.

Дисперсна мінеральна добавка до цементу повинна забезпечити в бетонах і розчинах максимальну адгезійну міцність між в'язучим і наповнювачем та когезійну міцність в'язучого.

Ефективним способом активації мінеральних добавок та збільшення їх поверхневої енергії є *механохімічна обробка*. Нові свіжоутворені поверхні мінеральних матеріалів мають значно більш високі значення поверхневої енергії, що обумовлює їх більш високу адгезійну активність. Особливий енергетичний стан нових поверхонь подрібнених мінеральних матеріалів мо-

жна пояснити утворенням великої кількості ненасичених валентних зв'язків. Так, при подрібненні кристалів кварцу в результаті розриву значної кількості зв'язків Si-O на поверхні зерен утворюються іони Si^{4+} і O^{2-} .

Механічні процеси при подрібненні мінеральних матеріалів обумовлюють, поряд зі збільшенням їх поверхневої енергії, і їх хімічну активність, що також сприяє високій адгезійній міцності при контакті їх з в'язкими.

Активацію адгезійної здатності добавок за рахунок збільшення їх вільної поверхневої енергії можна досягти впливом електричного і магнітного полів, ультразвуковою обробкою, за допомогою іонізуючих випромінювань.

Для досягнення високої адгезійної міцності важливо забезпечити необхідну змочуваність мінеральних добавок в'язким, що можливо шляхом обробки їх поверхнево-активними речовинами.

10. ЦЕМЕНТНІ БЕТОНИ

Бетони можна віднести до композиційних матеріалів, що включають матричну фазу – штучний камінь, отриманий в результаті твердіння в'язучого компонента (*дисперсійне середовище*) і заповнювачів (*дисперсна фаза*). Поряд з заповнювачами та їх тонкодисперсними різновидами – наповнювачами, роль дисперсної фази в бетонах виконують повітряні включення. На основні властивості бетону також активно впливає поверхня розділу між зв'язуючою матрицею і заповнювачами (*контактна зона*). Застосовують різні класифікаційні схеми для бетонів залежно від прийнятої за основу визначальної ознаки (табл. 10.1).

Таблиця 10.1

Класифікація бетонів

| Класифікаційний показник | Основні види бетонів |
|-------------------------------------|--|
| Вид в'язучого | Цементні, гіпсові, вапняні, шлаколузні, полімерні, полімерцементні |
| Густина | Важкі, особливо важкі, легкі, особливо легкі |
| Вид заповнювача | Щільні, пористі, неорганічні, органічні |
| Крупність заповнювача | Крупнозерністі, дрібнозерністі, піщані |
| Легкоукладальність бетонних сумішей | З наджорстких, жостких, рухливих, литих самоущільнюючих сумішей |
| Ступінь поризації | Щільні, поризовані, крупнопористі, ніздрюваті |
| Спосіб ущільнення | Вібровані, трамбовані, пресовані, вібропресовані, вібровакуумовані, центрифуговані, литі |
| Характерні властивості | Високоміцні, швидкотверднучі, сульфатостійкі, кислотостійкі, низкотермічні, декоративні та ін. |
| Призначення | Конструктивні, дорожні, гідротехнічні, теплоізоляційні, радіаційно-захисні, оздоблювальні та ін. |

Весь комплекс технічних властивостей бетонів визначається їх структурою і складом.

10.1. Структура бетону

Як і в інших матеріалах конгломератного типу структура бетону являє собою систему матриця-заповнювач. Бетон можна уявити як поєднання безперервної “сотової” структури цементного каменю з втопленими в нього заповнювачами різних розмірів і форми, численними мікро- і макропустотами, розташованими в цементному камені, заповнювачах і контактах між ними. Розрізняють щільні структури, характерні для звичайних важких бетонів; структури з пористим заповнювачем – для легких бетонів, ніздрюваті – для крупнопористих бетонів, газо- і пінобетонів. Можна виділити три групи структур бетону залежно від ступеня розсунення зерен заповнювачів, розглянуті в розділі 2 – базальну, порову і контактну.

Взаємодія цементного каменю з заповнювачами може бути механічною, фізико-хімічною, хімічною і змішаною. Механічне зчеплення зумовлене наявністю на поверхні зерен заповнювача мікрорельєфу, фізико-хімічне – адгезійними властивостями заповнювача, хімічне – його хімічною активністю стосовно продуктів гідратації цементу. Вже на стадії замішування бетонних сумішей починається формування контактних шарів між цементним каменем і заповнювачами. Для щільного примикання цементного тіста до поверхні заповнювача необхідно, щоб ця поверхня була чистою і гідрофільною. Часткове, “точкове” примикання цементного каменю до поверхні заповнювачів призводить до зменшення адгезії. Оптимальна товщина прошарків між зернами дрібного заповнювача, яка забезпечує суцільність контакту, складає 40...100 мкм. Послаблення контактної зони спостерігається при розміщенні в ній порівняно великих кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також глини і пилу. При підвищених значеннях В/Ц за рахунок водовідділення при віброущільненні, седиментації тіста і наступної контракції навколо зерен крупного заповнювача утворюються пустоти та послаблені зони.

Зі збільшенням шорсткості поверхні заповнювача міцність бетону суттєво зростає. Адгезія підвищується при наявності хімічного зростання, що має місце в контактах карбонатних заповнювачів з цементним каменем, а також кварцових заповнювачів при автоклавній обробці.

Міцність на відрив у зоні контакту цементний камінь-заповнювач є істотною складовою міцності бетону. За даними С.С.Гордона вона може бути не менш ніж у 2 рази вище складової, обумовленої міцністю цементного каменю.

Пори, характерні для бетону, можна поділити на три види: пори цементного каменю, пори заповнювача і контактні пори на поверхні розділу цементного каменю і заповнювача. Загальна пористість бетону на щільних заповнювачах як відношення об'єму пор до загального об'єму бетону описується рівнянням:

$$P = \frac{(B - 0,23\alpha C) + (1 - \delta)1000}{1000}, \quad (10.1)$$

де B і C – витрати води і цементу на 1 м^3 бетонної суміші;

α – ступінь гідратації цементу;

δ – структурна щільність бетонної суміші, що розраховується як сумарна об'ємна концентрація (φ_i) усіх компонентів бетонної суміші:

$$\delta = \sum \varphi_i = \sum \frac{m_i}{\rho_{o,i}}, \quad (10.2)$$

де m_i і $\rho_{o,i}$ – відповідно маса і середня густина i -того компонента бетонної суміші.

При введенні в бетонну суміш мікропіноутворюючих ПАР утворюється система умовно замкнених пор, заповнених повітрям. Важливим фактором для цієї системи, що впливає на властивості бетону, є відстань між бульбашками повітря, яка складає звичайно близько 0,25 см. Вміст втягнутого повітря в бетоні, як правило, знаходиться в діапазоні 3...6%.

Крім пор, важливими структурними елементами бетону, що визначають його фізико-механічні властивості, є *тріщини*.

Залежно від прийнятих концептуальних уявлень про руйнування матеріалів запропоновані різні моделі тріщин (рис. 3.8).

Уперше Гріффітс, вивчаючи поведінку при розтягуванні скляних ниток зі зменшенням їхнього діаметру, пояснив встановлений ефект підвищення міцності зменшенням кількості мікротріщин. За Гріффітсом наявність тріщин веде до концентрації напружень в матеріалі під навантаженням. Коефіцієнт концентрації напружень можна розрахувати за формулою:

$$K = 1 + 2\sqrt{\frac{l}{R}}, \quad (10.3)$$

де l – довжина тріщини, яка іде від поверхні, або напівдовжина внутрішньої еліптичної тріщини;

R – радіус кінця тріщини.

Поширення тріщини під дією прикладеного навантаження має місце при зменшенні загальної енергії системи.

Відмінна особливість бетону – яскраво виражена гетерогенність. Для бетону, як і інших композиційних матеріалів, які представляють собою системи типу “структура в структурі” характерна багаторівнева організація.

За схемою, запропонованою В.І. Соломатовим та В.М. Вировим, структуроутворення бетону супроводжується утворенням окремих структурних блоків різного масштабного рівня, розділених і взаємодіючих через поверхні розділу. Причинами утворення технологічних тріщин є процеси, що протікають при формуванні цементного каменю, взаємодії матричного матеріалу і заповнювачів, деформаційні процеси.

Кількість і вид технологічних тріщин впливають на фізико-механічні характеристики матеріалу, несучу здатність і характер руйнування конструкцій. Самозалічування технологічних тріщин можливо при заростанні їх об’ємів продуктами гідратації або в результаті впливу середовища, наприклад при карбонізації. Кількість технологічних тріщин зменшується при введенні різних модифікаторів структури, оптимізації технологічних процесів.

10.2. Міцність бетону

Міцність бетону характеризується граничним напруженням, при якому він руйнується. Руйнування бетону обумовлено зародженням, формуванням і поширенням мікротріщин. При стиску утворення тріщин відповідає навантаженню, рівному 50...60% від руйнівного, при розтягуванні – близько 80%. Внаслідок утворення мікротріщин відбувається перерозподіл напружень в структурі бетону, що сприяє подальшій їх концентрації і прискоренню процесу руйнування.

При руйнуванні бетону досягають граничних значень його деформації. Міцність при стиску визначається граничною розтяжністю бетону в напрямку нормальному до дії сили, а міцність на розтяг – в напрямку дії сили.

Теорії міцності бетону. Існує ряд теорій міцності бетону. Найбільш розвинені з них – *феноменологічні* – розглядають бетон, як однорідне ізотропне пружне тіло.

Головну увагу в феноменологічних теоріях приділяють залежності міцності від зовнішніх навантажень, вони встановлюють закони, за якими можна судити про початок руйнування матеріалу при складному напруженому стані, якщо відомо поведінку при про-стому розтягуванні, стисканні або зсуві. Феноменологічні теорії міцності не можуть пояснити явища, які обумовлені внутрішніми процесами, що протікають в бетоні (деформації усадки і набухання, контракція, екзотермія та ін.), та відіграють велику роль у формуванні міцнісних та деформативних властивостей.

Згідно зі *статистичними* теоріями також передбачається існування в бетоні безперервного ізотропного середовища, в якому можливі окремі порожнини і мікротріщини, що розподіляються відповідно до статистичних законів. Ці теорії дозволяють пояснити різницю між теоретичною і фактичною міцністю, що визначається дефектами структури матеріалу.

У відповідності зі статистичною теорією міцності, створеної Вейбулом, міцність при розтягуванні, згині і крученні (R) змінюється обернено пропорційно об'єму v :

$$R = \frac{A}{v^{1/m}}, \quad (10.4)$$

де m – ступінь однорідності матеріалу, який враховує характер розподілу дефектів;

A – константа, що залежить від характеру напруженого стану і природи матеріалу.

Чим більші розміри елемента, тим більший вплив дефектів структури і тим нижчою є міцність. Цей висновок підтверджується і при випробуванні на міцність зразків різних розмірів. Статистичні теорії, дозволяючи вирішувати задачі в основному на вплив масштабного фактора, як і феноменологічні, не можуть пояснити вплив на міцність бетону багатьох технологічних факторів, які не призводять до утворення тріщин, але істотно змінюють напружений стан матеріалу.

З позицій вирішення технологічних задач найбільш перспективні *структурні* теорії міцності, що базуються на структурних моделях бетону (рис. 10.1).

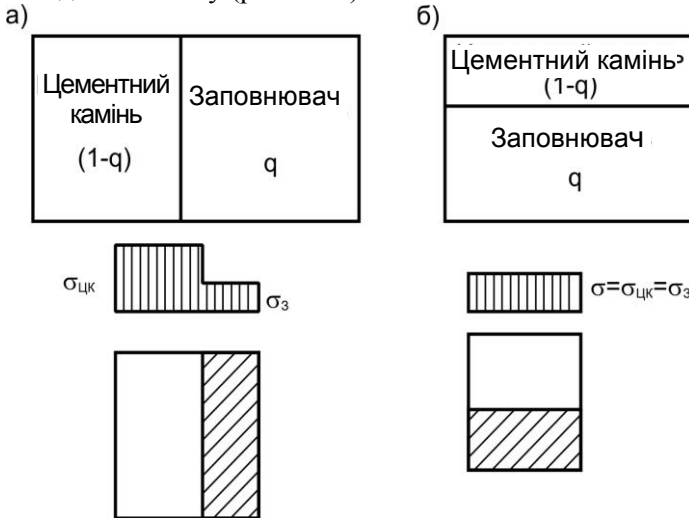


Рис. 10.1. Схема будови бетону (за Гансеном):
а – легкого; б – важкого

$\sigma_{ц.к.}$ – напруження, які розвиваються в цементному камені при навантаженні бетону, σ_3 – напруження, які розвиваються в заповнювачі

Формулу міцності бетону при стиску (R_{σ}) в загальному вигляді можна представити рівнянням:

$$R_{\sigma} = \sigma_m \overline{F_m} + \sigma_z F_z, \quad (10.5)$$

де σ_m і σ_z – середні напруження в елементах структурної моделі (матриці і заповнювача) в момент руйнування бетону;

$\overline{F_m}$ і $\overline{F_z}$ – відносні площі структурних елементів (матриці і заповнювача) в поперечному перерізі бетону.

Для важких бетонів на щільних заповнювачах, модуль пружності яких істотно більше модуля пружності цементного каменю, можна прийняти допущення про рівність напружень в матриці і зернах заповнювачів, що виникають при дії на бетон рівномірно розподіленого зовнішнього стискаючого навантаження. Міцність бетону при осьовому стиску відповідає умові:

$$R_{\sigma} \leq \varepsilon_o \frac{E_{ц.к}}{\mu_{\sigma}}, \quad (10.6)$$

де ε_o – граничний розтяг цементного каменю в напрямку *нормальному до дії зовнішньої сили*;

$E_{ц.к}$ – модуль пружності цементного каменю;

μ_{σ} – коефіцієнт поперечних деформацій бетону (коефіцієнт Пуассона).

З формули (10.6) випливає, що міцність важкого бетону визначається переважно механічними властивостями цементного каменю. Зчеплення зерен заповнювачів з цементним каменем оцінюється значенням коефіцієнта μ . Чим менше порушено зчеплення заповнювачів з матрицею, тим за інших рівних умов цей коефіцієнт менше. Заповнювачі, для яких коефіцієнт Пуассона менше ніж для цементного каменю, впливають на міцність бетону при стиску тільки якщо до моменту руйнування зберігається повне або часткове зчеплення їх з матрицею.

У легких бетонах міцність пористих заповнювачів і їх об'ємна концентрація суттєво впливають на міцність бетону. Модуль пружності легких бетонів (E_b) орієнтовно описується рівнянням:

$$E_{\sigma} = (1 - V_3)E_{ц.к} + V_3E_3, \quad (10.7)$$

де V_3 – об'єм заповнювачів в одиниці об'єму;

E_3 – модуль пружності пористих заповнювачів;

$E_{ц.к}$ – модуль пружності цементного каменю.

Зі збільшенням об'ємної концентрації пористих заповнювачів і зниженням міцності його зерен міцність легких бетонів зменшується. Для легких бетонів деформації розчинової складової суттєво менші деформацій заповнювачів і руйнування зазвичай відбувається внаслідок досягнення граничного стану пористим заповнювачем.

Р. Фере, ґрунтуючись на структурних уявленнях, вперше запропонував залежність міцності бетону від параметра, пропорційного відношенню густини цементного каменю:

$$R_{\sigma} = k \left(\frac{V_{ц}}{V_{ц} + V_{е} + V_{пг}} \right)^2, \quad (10.8)$$

де $V_{ц}$, $V_{е}$, $V_{пг}$ – абсолютні об'єми цементу, води і повітря;

k – коефіцієнт, який залежить від якості цементу, тривалості і режиму твердіння.

Критерій Фере не враховував зміну структури цементного тіста в міру гідратації, що дозволило Т.К. Пауерсу його видозмінити і представити як концентрацію твердих продуктів гідратації цементу в просторі, доступному для цих речовин (відношення об'єму “гелю” до сумарного об'єму “гелю” і пустот):

$$X = \frac{k_{\varepsilon} V_{n.ц} \alpha}{V_{n.ц} \alpha + B / Ц}, \quad (10.9)$$

де $k_{\varepsilon} = 2,09 \dots 2,2$ – коефіцієнт збільшення об'єму продуктів гідратації;

$B/Ц$ – водоцементне відношення;

$V_{n.ц}$ – питомий об'єм цементу ($V_{n.ц} = 1/\rho_{ц} = 0,319 \text{ см}^3/\text{г}$), величина обернена густині цементу;

α – частина цементу, яка пройшла гідратацію (ступінь гідратації).

За Пауерсом міцність при стиску зразків цементного каменю $R_{ц.к}$ різного віку, що тверділи в нормальних умовах, відповідає емпіричному рівнянню:

$$R_{ц.к} = AX^n, \quad (10.10)$$

де A – константа, яка характеризує міцність цементного гелю ($A \approx 240$ МПа);

n – константа, яка характеризує особливості цементу ($n=2,6\dots3$).

Близькі до критерію Пауерса критерії міцності цементного каменю були потім запропоновані в ряді інших робіт.

Розрахункове визначення складу бетону із заданою міцністю стало можливим після встановлення Д. Абрамсом у 1919 р *закону (правила) водоцементного відношення*. Відповідно до цього закону міцність бетону, виготовленого на одних і тих самих вихідних матеріалах, не залежить від складу бетону і визначається тільки водоцементним відношенням. Обробивши результати більш ніж 50 тисяч випробувань, Д. Абрамс запропонував емпіричну формулу:

$$R_6 = \frac{k}{A^x}, \quad (10.11)$$

де k – коефіцієнт міцності,

A – сталий коефіцієнт,

x – відношення об'єму води до об'єму цементу, насипна густина якого прийнята рівною 1500 кг/м^3 .

Уточнюючи для практичних розрахунків залежність Д. Абрамса, Р. Граф і М.М. Беляєв запропонували наприкінці 20-х років минулого сторіччя формули міцності бетону типу:

$$R_6 = \frac{R_u}{A(B/C)^n}, \quad (10.12)$$

де A і n – коефіцієнти (за Графом $A=4\dots8$, $n=2$, за Беляєвим $A=3,5\dots4$, $n=1,5$);

R_u – активність цементу.

Практика розрахунку складів бетону із заданою міцністю пройшла певну еволюцію від використання формул Абрамса, Беляєва, Графа, що встановлюють її однозначний зв'язок з В/Ц (рис. 10.2), до формул Болоема, Яшвілі, Скрамтаєва, Баженова, що пропонують залежність міцності від Ц/В (рис. 10.3).

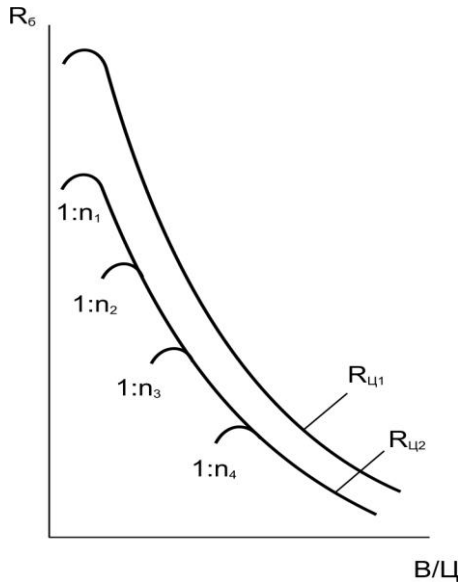


Рис. 10.2. Залежність міцності бетону від В/Ц та $R_{ц}$:
 $1:n_i$ – відношення маси цементу до маси заповнювача;
 $R_{ц1} > R_{ц2}$

Болоеєм було зазначено, що при Ц/В=0,9...2,5 дійсна розрахункова формула (10.13), що справедлива в області Ц/В=0,9...2,5:

$$R_6 = (Ц / В - 0.5)k, \quad (10.13)$$

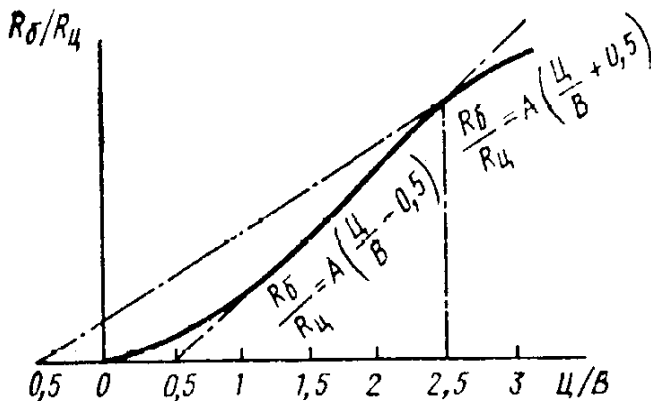


Рис. 10.3. Залежність міцності бетону від Ц/В

Для загального випадку Болоней запропонував нелінійний варіант формули міцності:

$$R_{\delta} = \left[\left(\frac{\rho_{\delta.c}}{2.35} \right)^2 - Ц / В \right]^y \frac{k}{2}, \quad (10.14)$$

де $\rho_{\delta.c}$ – густина бетонної суміші;

y – коефіцієнт, що залежить від виду цементу і змінюється в межах 1,2...2,0;

k – коефіцієнт, що залежить від якості цементу, тривалості твердіння і способу збереження.

Ю.М. Баженов запропонував загальну нелінійну функцію $R_{\delta}=f(Ц/В)$, (рис.10.4) замінити лінійними залежностями:

$$R_{\delta} = AR_{ц}(Ц/В - 0.5), \text{ при } Ц/В \leq 2.5; \quad (10.15)$$

$$R_{\delta} = A_1R_{ц}(Ц/В + 0.5), \text{ при } Ц/В > 2.5. \quad (10.16)$$

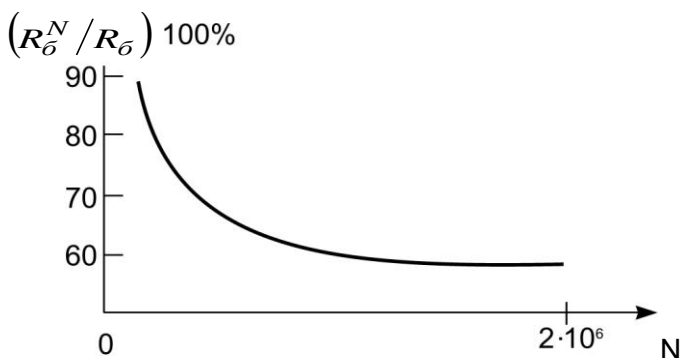


Рис. 10.4. Схема залежності відносної границі витривалості бетону від кількості циклів навантаження N :

R_{σ}^N, R_{σ} – відповідно міцність бетону через N циклів та початкова міцність

Найбільш широко в практиці прогнозування міцності і проектування складів використовують формулу (10.15), де A – коефіцієнт, що уточнюється залежно від якості заповнювачів (табл. 10.2).

Таблиця 10.2
Значення коефіцієнта A (за В.П. Сізовим)

| Вид заповнювача | Вміст глини, пилу і мулу в щебені (гравії) і піску, % | Значення коефіцієнта A для бетону на | | |
|--------------------------|---|--|------------------|-------------------------------|
| | | щебені | гравію гірському | гравію річково-му і морському |
| Щебінь (гравій) пісок | 0 0 | 0,64 | 0,6 | 0,57 |
| Щебінь (гравій) пісок | 0 3 | 0,61 | 0,56 | 0,53 |
| Щебінь (гравій) пісок | 1 3 | 0,58 | 0,53 | 0,5 |
| Щебінь (гравій) пісок | 2 3 | 0,55 | 0,5 | 0,47 |
| Щебінь (гравій) пісок | 2 5 | 0,52 | 0,47 | 0,44 |

Величина показника міцності залежить від характеру прикладених зусиль. Головний параметр міцності бетону – міцність при стиску пов’язаний кореляційними залежностями з міцністю на розтяг, зріз, сколювання та ін. (табл. 10.3).

Таблиця 10.3

Деякі розрахункові формули властивостей бетону, однозначно зв’язаних з міцністю при стиску

| № | Нормована властивість бетону | Розрахункова формула |
|---|---|---|
| 1 | Міцність бетону на розтяг при згині, $R_{p.z}$ | $R_{p.z} = 0.08 (10 R_{\sigma})^{2/3}$ |
| 2 | Міцність бетону на розтяг при розколюванні, $R_{p.p}$ | $R_{p.p} = 0.055 (10 R_{\sigma})^{2/3}$ |
| 3 | Міцність бетону при осьовому розтягу, $R_{o.p}$ | $R_{o.p} = 0.046 (10 R_{\sigma})^{2/3}$ |
| 4 | Міцність бетону при зрізі, R_{zp} | $R_{zp} = 0.093 (10 R_{\sigma})^{2/3}$ |
| 5 | Міцність бетону при сколюванні, $R_{ск}$ | $R_{ск} = 0.162 (10 R_{\sigma})^{2/3}$ |

Примітки: 1. Показники міцності наведені в МПа.

2. Залежності, наведені в табл. 10.3, є усередненими.

Основний стандартний показник міцності бетону при стиску – т.зв. *кубикова міцність* (R_{σ}) враховується при проектуванні складів бетонних сумішей і поточному виробничому контролі.

Міцність бетону на стиск в конструкціях моделюється *призмовою міцністю* ($R_{пр}$), яка враховується в конструктивних розрахунках і пропорційна кубиковій. На підставі дослідних даних встановлено, що для важких і легких бетонів призмova міцність коливається від $0,78R_{\sigma}$ для бетонів високих класів до $0,83R_{\sigma}$ для бетонів низьких класів.

Залежність міцності бетону від Ц/В суворо дотримується лише за інших “рівних умов”. Багато досліджень показали вплив на міцність поряд із Ц/В легкоукладальності бетонної суміші, об’ємної концентрації цементного каменю і ряду інших факторів.

Запропоновано коефіцієнт A у формулах (10.15 і 10.16) знаходити як добуток коефіцієнтів, що враховують вплив макро-, мезо- і мікроструктури на міцність бетону. Останні в свою чергу залежать від режиму тверднення, мінералогічного складу цементу і добавок, властивостей і кількості щебеню в суміші.

При багаторазових високочастотних (вібраційних) навантаженнях зменшуються в'язкі зв'язки, підвищується температура в мікрооб'ємах бетону, що сприяє тріщиноутворенню.

Здатність бетону чинити опір втомлюванісному руйнуванню характеризує його *витривалість* (рис. 10.4).

Безпечне напруження, при якому бетон може сприймати багаторазово повторюване навантаження протягом практично необмеженого часу, називається границею втоми σ_v . Величина відносної границі витривалості K_v ($K_v = \sigma_v / R_6$) залежить від структури бетону, виду й особливостей вихідних матеріалів, умов твердіння і віку бетону. Так, за даними І.М. Грушко залежно від виду заповнювачів через 1 млн циклів K_v коливається від 0,7 до 0,38. Відносна границя (коефіцієнт) витривалості практично лінійно пов'язана із відношенням міцностей на розтяг або згин і стиск.

Поряд з багаторазово повторюваним навантаженням у певних умовах бетон може зазнавати однократного динамічного навантаження. Воно викликається вибуховим, ударним та деякими іншими навантаженнями.

Головним показником, який визначає поведінку бетону при динамічному навантаженні, служить *коефіцієнт динамічного зміцнення* $K_{d.з.}$, тобто відношення міцності бетону при динамічному навантаженні до його статичної міцності. Динамічна міцність бетону особливо чутлива до наявності дефектів і мікротріщин у бетоні і, насамперед, у контактній зоні.

Для легких бетонів міцність (R_6) у загальному випадку пов'язана з густиною (ρ_6) залежністю:

$$R_6 = A \rho_6^n, \quad (10.17)$$

де A і n – коефіцієнти, що залежать від міцності пористого заповнювача, витрати і активності цементу.

Запропоновано ряд формул для визначення міцності легких бетонів, які можна розділити на три групи.

До першої групи можна віднести формули, в яких міцність легкого бетону залежить від міцнісних властивостей компонентів і їх відносного вмісту. Типовою для цієї групи є формула Ю.Є. Корніловича:

$$R_{\sigma} = R_p(I - \varphi) + R_k\varphi, \quad (10.18)$$

де R_p – міцність розчинової складової;

R_k – міцність крупного пористого заповнювача (керамзиту);

φ – об'ємна концентрація крупного заповнювача.

У другу групу входять формули, що зв'язують міцність бетону з деформативними властивостями компонентів. Найбільше визнання з формул цієї групи одержала формула О.І. Ваганова:

$$R_{\sigma} = E_{\sigma}\varepsilon_c = \frac{1}{\mu} E_{\sigma}\varepsilon_p, \quad (10.19)$$

де E_{σ} – модуль деформації бетону в момент руйнування;

ε_c – гранична стискуваність заповнювача;

ε_p – гранична розтягуваність заповнювача;

μ – коефіцієнт Пуасона.

Третя група поєднує формули, що враховують міцність компонентів, їхній об'ємний вміст і деформативні властивості. При початку руйнування бетону з розчинової частини може бути використана формула Б.Г. Скрамтаєва:

$$R_{\sigma} = R_p \left[1 + \left(\frac{E_s}{E_p - 1} \right) \varphi \right], \quad (10.20)$$

де E_s і E_p – відповідно модулі пружності заповнювача і розчину.

При початку руйнування бетону з заповнювача застосовують формулу С.Є. Фрейфельда:

$$R_{\sigma} = R_3 \left[1 + \left(\frac{E_p}{E_3} - 1 \right) (1 - \varphi) \right], \quad (10.21)$$

де R_3 – міцність заповнювача.

При проектуванні складів важких і легких бетонів з мінеральними та повітрявтягуючими добавками у формулах міцності може використовуватися «приведене» Ц/В:

$$(C/B)_{np} = \frac{C + K_{ц.е} D}{B + \Pi_3 V_3 + V_{не}}, \quad (10.22)$$

де D – вміст мінеральної добавки;

Π_3 – пористість заповнювача;

V_3 – об'єм пористого заповнювача;

$V_{не}$ – об'єм втягнутого повітря;

$K_{ц.е}$ – коефіцієнт «цементуючої ефективності» (цементний еквівалент) мінеральної добавки.

Зміна міцності бетону в часі, як зміна його інших технічних властивостей, залежить від мінералогічного і речовинного складу цементу, структури і складу бетону, умов його твердіння. Підвищення міцності бетону в часі обумовлено зниженням його пористості, збільшенням ступеня гідратації цементу і проходженням ряду процесів, що призводять до збільшення як когезії часточок цементу між собою, так і адгезії їх до заповнювачів бетону.

Для орієнтовного прогнозування росту міцності бетону в часі може бути використане приблизно лінійне співвідношення між міцністю R_n і логарифмом тривалості твердіння n при $n \geq 3$ діб і $t = 15 \dots 20^\circ \text{C}$ (формула Б.Г.Скрамтаєва):

$$R_n = R_{28} \frac{\lg n}{\lg 28}. \quad (10.23)$$

Для розрахунків зміни міцності бетону в часі бажане використання узагальнених емпіричних коефіцієнтів, диференційованих для різних цементів (табл. 10.4).

Таблиця 10.4

Коефіцієнти наростання міцності бетону на різних цементях

| Вид цементу | Коефіцієнт міцності бетону у віці, діб | | | |
|--------------------------------|--|------|-------------|-------------|
| | 7 | 28 | 90 | 180 |
| Портландцементи: | | | | |
| Алітові | 0.65...0.75 | 1.0 | 1.10...1.25 | 1.30...1.40 |
| Звичайні | 0.60...0.70 | 1.0 | 1.15...1.35 | 1.30...1.50 |
| Белітові | 0.55...0.65 | 1.0 | 1.30...1.40 | 1.45...1.60 |
| Шлакопортланд- цементи на: | | | | |
| кислих шлаках | 0.40...0.50 | 1.00 | 1.40...1.65 | 1.60...2.00 |
| основних шлаках | 0.40...0.50 | 1.00 | 1.35...1.65 | 1.55...1.90 |
| Пуцоланові портландцементи: | | | | |
| з добавкою туфу | 0.50...0.60 | 1.00 | 1.45...1.75 | 1.55...1.90 |
| з добавкою опоки | 0.50...0.60 | 1.00 | 1.25...1.55 | 1.40...1.65 |

Ріст міцності бетону значною мірою визначається температура-турно-вологісними умовами твердіння.

Зі зниженням температури і особливо наближенням її до 0° С твердіння бетону різко сповільнюється, що особливо суттєво позначається в ранньому віці.

Задача будь-якого способу зимового бетонування полягає в запобіганні замерзанню бетону до набуття ним критичної міцності, яка забезпечує необхідний опір тиску льоду. Твердіння бетону протягом необхідного терміну до заморожування забезпечується за рахунок використання власної екзотермії і при додатковій подачі тепла ззовні. Часто обидва напрямки комбінуються для досягнення необхідного ефекту.

На збереження і використання екзотермії бетону спрямований *спосіб термосу*, тобто твердіння бетону в умовах теплової ізоляції, найбільш ефективний при бетонуванні масивів і підземних споруд.

Ефективним способом забезпечення твердіння бетону при від'ємних температурах є *введення хімічних добавок – електролітів* (табл. 10.5).

Таблиця 10.5

Наростання міцності бетону на портландцементі з
протиморозними добавками

| Добавка | Температура твердіння бетону, °С | Міцність при стиску, % марочної, при твердінні на морозі, діб | | | |
|------------------------|--|--|----|----|-----|
| | | 7 | 14 | 28 | 90 |
| НН, ННК | -5 | 30 | 50 | 70 | 90 |
| | -10 | 20 | 35 | 55 | 70 |
| | -15 | 10 | 25 | 35 | 50 |
| ХК+ХН | -5 | 35 | 65 | 80 | 100 |
| | -10 | 25 | 35 | 45 | 70 |
| | -15 | 15 | 25 | 35 | 50 |
| | -20 | 10 | 15 | 20 | 40 |
| НКМ, НК+С, ННК+С | -5 | 35 | 50 | 80 | 100 |
| | -10 | 20 | 35 | 60 | 80 |
| | -15 | 15 | 25 | 35 | 60 |
| | -20 | 10 | 20 | 30 | 50 |

Примітка: Протиморозні добавки: ХН – хлорид натрію; ХК – хлорид кальцію; НН – нітрит натрію; ННК – нітрит-нітрат кальцію; С – сечовина; НК – нітрит кальцію; НКМ – нітрат кальцію із сечовиною.

Підвищення температури при твердінні прискорює хімічні реакції гідратації, що позитивно впливає на ріст міцності бетону. Різке прискорення процесів твердіння бетонів настає при температурах 70...95° С і особливо при 170...200° С (рис. 10.5). Однак, при нестачі води в бетоні вплив підвищених температур сповільнює процес гідратації, знижує міцність бетонів. При повному випаровуванні води процес твердіння припиняється.

Позитивний вплив підвищених температур на швидкість твердіння бетонів став основою розробки і широкого застосування в технології залізобетонних конструкцій *тепловологісної обробки*. Бетон нагрівають за допомогою пари, електроенергії, інфрачервоних променів та ін. При температурах більших 100° С тепловологісну обробку ведуть в автоклавах і спеціальних герметичних формах.

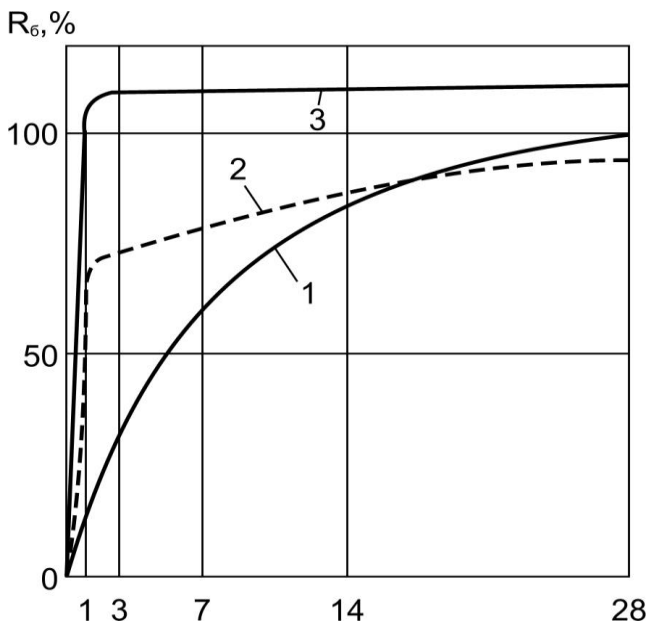


Рис. 10.5. Зростання міцності бетону в часі:

1 – нормальні умови твердіння; 2 – пропарювання при атмосферному тиску і температурі 80° С; 3 – запарювання в автоклаві

При проектуванні бетонних і залізобетонних конструкцій залежно від їхнього призначення встановлюють *класи бетону* за міцністю на стиск (B), осьовий розтяг (B_t) і розтяг при згині (B_{tb}). Під класом бетону за міцністю розуміють нормативну кубикову міцність R_b^H , МПа, що задається із забезпеченістю 0,95 і визначається за формулою:

$$R_b^H = \bar{R}(1 - 1,64C_v), \quad (10.24)$$

де C_v – коефіцієнт варіації міцності бетону;

\bar{R} – середнє значення міцності, отримане при випробуванні зразків-кубів з ребром 150 мм.

При переході від класу бетону до його середньої міцності при нормативному коефіцієнті варіації 13,5% (0,135) можна використовувати формулу:

$$\bar{R} = B / 0,778. \quad (10.25)$$

Коефіцієнт варіації міцності знаходять за формулою:

$$C_V = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(R_i - R_m)^2}{n-1}}}{R_m}, \quad (10.26)$$

де R_i – фактична міцність бетону, за результатами випробування контрольних зразків;

R_m – середньоарифметична міцність бетону всіх серій контрольних зразків одного віку за аналізований період;

n – кількість серій контрольних зразків.

10.3. Деформативні властивості

Поведінка бетону в конструкціях значною мірою визначається його пружно-пластичними деформаціями.

При одноразовому завантаженні бетону короткочасним навантаженням виникають первинні (початкові) деформації бетону, які складаються зазвичай із *пружної й пластичної* складових.

Повна деформація бетону (рис. 10.6) у певний момент часу ε_τ становить:

$$\varepsilon_\tau = \varepsilon_n + \varepsilon_{nl} + \varepsilon_{yc}, \quad (10.27)$$

де ε_n – пружна деформація;

ε_{nl} – пластична деформація;

ε_{yc} – деформація усадки.

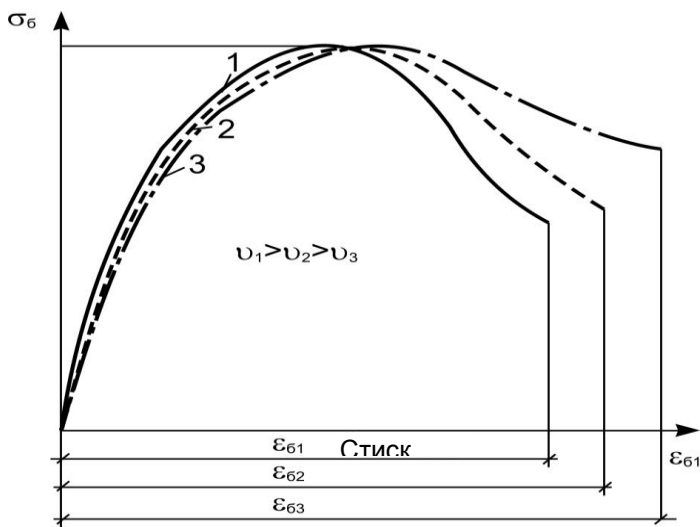


Рис. 10.6. Діаграми $\sigma_6 - \varepsilon_6$ бетону при навантаженні зразка з постійною швидкістю росту деформацій: криві 1, 2, 3 відповідають швидкостям v_1, v_2, v_3

Модуль пружності бетону – відношення діючого напруження до величини деформації – тісно скоригований з його міцністю. При проектуванні конструкцій для прогнозування модуля пружності бетону при завантаженні його у віці τ найбільше застосування мають залежності типу:

$$E_6 = \frac{E_m R_\tau}{S + R_\tau}, \quad (10.28)$$

де R_τ – кубикова міцність бетону на стиск при певній тривалості твердіння (τ);

E_m і S – емпіричні константи. У будівельних нормах рекомендуються значення $E_m=52000$; $S=23$.

Європейським комітетом з бетону і нормами деяких країн рекомендується залежність:

$$E_{\sigma} = C(R_{\tau})^{\gamma}, \quad (10.29)$$

де $C=1900$;

$\gamma=0,5$.

Пружні властивості бетону як матеріалу можуть характеризуватися як статичним так і динамічним модулем пружності (E_d), що враховує напруження, котрі виникають при коливаннях зразка. Величина E_d пов'язана з міцністю при стиску (рис. 10.7, 10.8) залежністю:

$$E_o = \frac{4 \cdot 10^3 R_{\sigma}}{1 + 0,07 R_{\sigma}}. \quad (10.30)$$

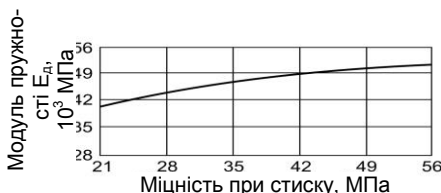


Рис. 10.7. Залежність між динамічним модулем пружності і міцністю бетону при стиску

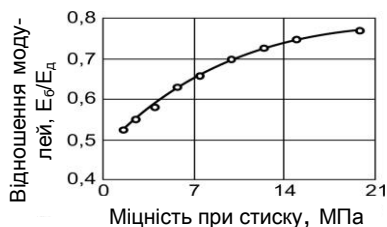


Рис. 10.8. Відношення статичного модуля пружності до динамічного для бетонів різної міцності

При розрахунку елементів залізобетонних конструкцій у деяких випадках враховують *граничні деформації* бетону при короткочасному навантаженні, тобто такі деформації, які можуть бути досягнуті до моменту втрати бетоном несучої здатності або порушення зчеплення з арматурою. Звичайно граничні деформації приймають при стиску $\varepsilon_{R_{\sigma}} = 200 \cdot 10^{-5}$, а при розтягу $\varepsilon_{R_{\sigma}} = 15 \cdot 10^{-5}$. Для бетону, до якого висувають підвищені вимоги по тріщиностійкості, особливо при розтягу, нормують граничні деформації. Наприклад, для гідротехнічного масивного

бетону в 180-добовому віці гранична розтяжність повинна бути у відповідності з нормами не менше $5 \cdot 10^{-5}$ для бетону внутрішніх зон й $7 \cdot 10^{-5}$ – зовнішніх.

Залежність між напруженнями й деформаціями змінюється від часу прикладання навантаження. Здатність бетону деформуватися в часі при тривалій дії постійного навантаження називають *повзучістю*. Існує ряд гіпотез, що розглядають механізм деформацій повзучості під дією зовнішнього навантаження. Ряд дослідників (О.Е. Шейкін, У. Гансен, З.М. Цилосані) вважає основною причиною повзучості перерозподіл внутрішніх зусиль у цементному камені. У розвитку деформацій повзучості значну роль мають мікротріщини і локальні мікроруйнування, які накопичуються під дією постійного навантаження.

Як *міру повзучості* (C_m) приймають питомі деформації бетону в певному віці ($\varepsilon_{пз}$) на одиницю постійно діючого напруження (σ_0), (рис. 10.9):

$$C_m = \varepsilon_{пз} / \sigma_0. \quad (10.31)$$

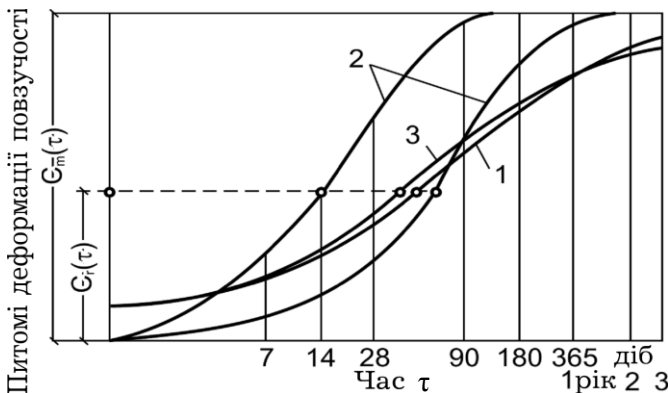


Рис. 10.9. Характер розвитку в часі деформацій повзучості $C(\tau)$ за даними:

- 1 – О. Вагнера; 2 – І.І. Улицького;
- 3 – Європейського комітету з бетону

Більшістю дослідників доведено, що на міру повзучості впливає як В/Ц, так і вміст цементного каменю в бетоні, що погоджується з гіпотезами про механізм її розвитку в бетоні.

Із факторів технологічного характеру істотне значення мають вид цементу, його дисперсність і хіміко-мінералогічний склад. З підвищенням дисперсності цементу повзучість зменшується, особливо в початковий період твердіння бетону. Зміна хіміко-мінералогічного й речовинного складу цементу впливають на повзучість у тій мірі, у якій вони впливають на міцність бетону. Аналогічно, зниженню повзучості сприяють фактори, що збільшують ступінь гідратації цементу, такі як збільшення віку бетону до завантаження, підвищення температури й відносної вологості навколишнього середовища, введення хімічних добавок-прискорювачів твердіння, (рис. 10.10).

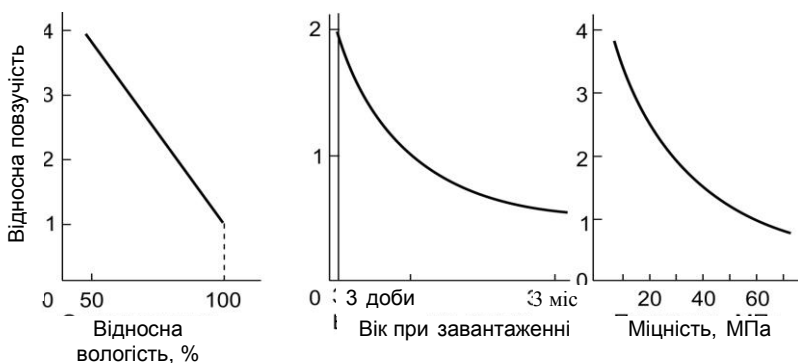


Рис. 10.10. Графіки впливу основних факторів на відносну величину повзучості

Власні деформації бетону зумовлені вологісними, температурними й іншими впливами на бетон при відсутності зовнішнього навантаження. Зміна вологості бетону може викликати як зменшення, так і збільшення його об'єму та відповідно лінійні *деформації усадки або розширення (набрякання)*, (рис. 10.11). Деформації розширення цементний камінь і бетон проявляють при твердінні в результаті утворення в певний період розвитку кристалізаційної структури компонента, що розширюється, на-

приклад, у вигляді високоосновної форми гідросульфоалюмінату кальцію – етрингіту. Поряд із застосуванням спеціальних розширних цементів, розширні розчини і бетони можна отримувати й на звичайному портландцементі, вводячи спеціальні добавки, наприклад алюмінієвий порошок й ін. Збільшення об'єму – набрякання – має місце при тривалому знаходженні зразків бетону у воді в результаті розвитку осмотичного тиску в гелевидних масах. Набряканню бетону сприяє також адсорбція води цементним каменем, що здійснює деяку розклинюючу дію і зменшує поверхневий натяг матеріалу.

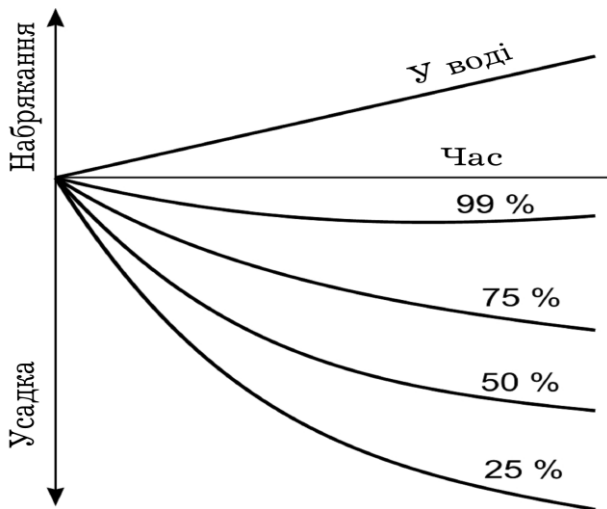


Рис. 10.11. Набрякання і усадка цементних зразків при їх твердінні у воді і в повітряному середовищі з різною відносною вологістю ($W=25\ldots99\%$)

Зі зниженням відносної вологості навколишнього середовища і порушення гігроскопічної рівноваги середовище-бетон, відбувається випаровування води з матеріалу і розвиваються усадочні деформації. Схематично явища усадки й набрякання цементного каменю й бетону при їх висиханні та зволоженні за Р. Лермітом представлені на рис. 10.11.

Твердіння бетону супроводжується контракційною і вологісною усадкою.

Контракція (стягнення) є наслідком реакцій хімічної взаємодії мінералів цементу з водою, у результаті яких утворюються гідрати, абсолютні об'єми яких менші, ніж сумарні об'єми безводних мінералів і води, необхідної для гідратації.

Найбільше позначається на поведінці бетону в конструкціях *вологісна* або *гидравлічна усадка*, характерна в міру висихання бетону. Зменшення об'єму бетону в процесі його висихання обумовлене насамперед дією капілярних сил, що виникають у цементному камені при випаровуванні води з капілярів і видаленні міжкристалічної води, а також адсорбційно-зв'язаної води з тоберморитового гелю.

Усадочні деформації викликають у бетоні внутрішні напруження, особливо значні при нерівномірному висиханні конструкцій і роботі їх у стиснутих умовах. Вони можуть бути причиною розривів у контактній зоні й розчиновій частині бетонів, викликати, особливо у сполученні з температурними напруженнями, появу тріщин. Усадочні напруження несприятливо впливають на морозостійкість, непроникність, міцність при втомі, викликають втрати попереднього напруження при натяжінні арматури.

А.Є. Десов, припускаючи, що зразки деформуються при усадці рівномірно по перерізу, запропонував *модуль тріщиноутворення* цементного каменю, зумовлений усадочними напруженнями:

$$M_m = R_p / \varepsilon_{yc}, \quad (10.32)$$

де R_p – міцність зразків на розтяг;

ε_{yc} – величина усадочних деформацій до моменту появи тріщин.

Ним встановлено, що тріщиноутворення цементного каменю характерне при M_m менше 3,5 МПа, тріщини від усадки утворюються в цементному камені при абсолютних значеннях усадки від 40 до 150 мкм/м.

На усадці цементного каменю і бетону позначаються численні фактори: тривалість твердіння, хіміко-мінералогічний

склад, питома поверхня й витрата цементу, вміст заповнювача, гіпсу й лугів, водоцементне відношення й ін., (рис. 10.12).

За інших рівних умов кінцева усадка цементного каменю збільшується зі збільшенням вмісту C_2S , при гідратації якого утворюється приблизно на 25% більше тоберморитового гелю ніж із C_3S . Підвищується також усадка цементного каменю з ростом вмісту C_3A , питомої поверхні цементу, вмісту лугів.

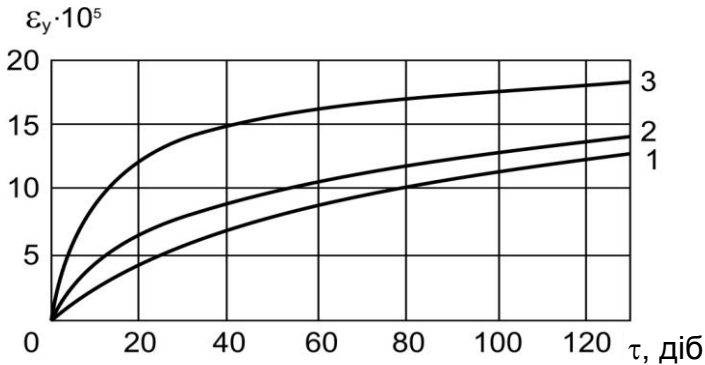


Рис. 10.12. Вплив витрати цементу і водоцементного відношення на усадку бетону трьох складів:

1 – $\rho_c=350 \text{ кг/м}^3$, $B/\rho_c=0,45$; 2 – $\rho_c=450 \text{ кг/м}^3$, $B/\rho_c=0,35$;
3 – $\rho_c=450 \text{ кг/м}^3$, $B/\rho_c=0,45$

Відомі емпіричні формули, запропоновані для прогнозування усадки важкого бетону в атмосферних умовах при незмінних розмірах перерізу елементів, відрізняються особливостями врахування витрати води й цементу в бетоні, а також їх співвідношення. Вирішальним фактором, що визначає усадку бетону, є витрата води. При незмінній витраті води в суміші величина ε_{yc} мало залежить від витрати цементу й B/ρ_c . Для інженерних розрахунків найбільш простою і зручною є формула:

$$\varepsilon_{yc} \cdot 10^6 = 0,125 B \sqrt{B}, \quad (10.33)$$

де B – витрата води в бетонній суміші, л/м³.

10.4. Стійкість бетону до температурно-вологісних впливів. Корозійна стійкість

Морозостійкість. *Морозостійкість бетону* – здатність його зберігати міцність при дії поперемінного заморожування й відтавання в насиченому водою стані. Руйнування бетону у водонасиченому стані при циклічній дії позитивних і від’ємних температур, а також змінних від’ємних температур зумовлене комплексом фізичних корозійних процесів, що викликають деформації та механічні ушкодження виробів і конструкцій.

До теперішнього часу відсутня єдина теорія, що пояснює механізм морозного руйнування бетону, хоча очевидно, що зниження міцності вологого бетону при поперемінному заморожуванні й відтаванні зумовлене, в основному, утворенням льоду в порах бетону. У результаті того, що об’єм, який займає лід, на 9% більший об’єму води, виникають значні розтягуючі напруження, що впливають на стінки пор бетону і поступово розхиляють його структуру.

Відповідно до сучасних уявлень гідралічний тиск не є єдиною причиною руйнування. Руйнуванню сприяють також осмотичні явища. Додатково варто враховувати, що заповнювачі і цементний камінь мають різні коефіцієнти термічного розширення. При від’ємних температурах термічна несумісність компонентів різко підсилюється, тому що коефіцієнт термічного розширення льоду в 3...7 разів більше, ніж бетону.

Одна з перших спроб зв’язати морозостійкість із величиною капілярної пористості була зроблена Г.І. Горчаковим (рис. 10.13). Для бетону нормального твердіння, виготовленого на стандартних матеріалах, ним запропонована залежність виду:

$$F = K (P_{\text{поч.}} - P_k)^n, \quad (10.34)$$

де F – число циклів заморожування, що викликає певний ступінь руйнування;

K , n , $P_{\text{поч.}}$ – параметри, що залежать від якості матеріалів, складу бетону, виробничих факторів;

P_k – капілярна пористість в %.

Показник n для випробуваних бетонів і цементно-піщаних розчинів коливався в межах від 2,7 до 3. Статистична обробка дозволила конкретизувати наведену вище залежність емпіричним рівнянням:

$$F = (14 - \Pi_k)^{2,7}. \quad (10.35).$$

Формулу (10.35) пропонується використовувати з урахуванням відношення контракційної пористості ($\Pi_{кн}$) до капілярної (Π_k) не менше 0,25...0,3. Зі збільшенням цього відношення морозостійкість зростає.

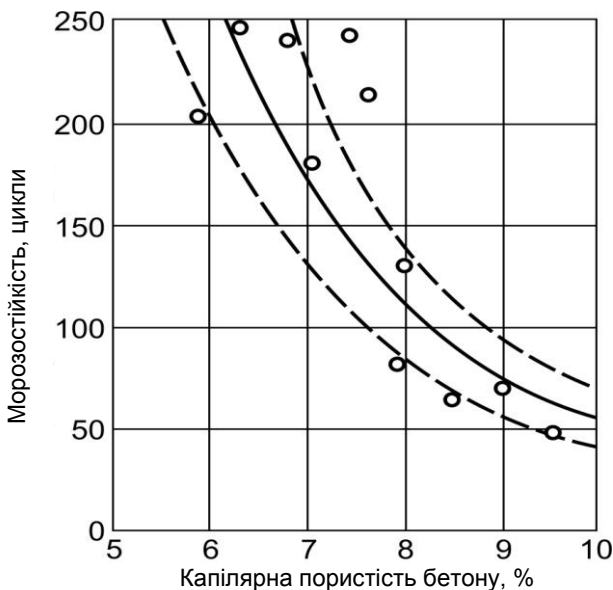


Рис. 10.13. Залежність морозостійкості бетону від капілярної пористості (за Г.І. Горчаковим)

Об'єм відкритих пор, що впливають на кількість води, що замерзає, залежить від водоцементного відношення (В/Ц) і ступеня гідратації цементу. Зі збільшенням В/Ц зростає як загаль-

ний об'єм відкритих пор, так і середній їх розмір, що також негативно впливає на морозостійкість. При цьому підвищуються проникність і водопоглинання, у таких бетонах неможливе утворення істотного об'єму резервних пор. При проектуванні морозостійких бетонів прийнято обмежувати В/Ц залежно від умов служби бетону в спорудах. Зниження В/Ц можливе як за рахунок зменшення витрати води при введенні пластифікуючих добавок, застосування більш жорстких сумішей, так і за рахунок збільшення витрати цементу. Другий спосіб зниження В/Ц економічно неефективний.

Інша характеристика, що визначає поряд з В/Ц капілярну пористість бетону – ступінь гідратації цементу, залежить від активності цементу, інтенсивності росту її в часі, тривалості й умов твердіння бетону.

Ступінь гідратації портландцементів до 28 добового віку за усередненим даними дорівнює 0,6, 90 діб – 0,66 і 180 діб – 0,7. Підвищенню ступеня гідратації цементу сприяють різні способи його активізації та належний догляд за бетоном.

Вплив якості цементу на морозостійкість бетону зв'язаний з мінералогічним складом, тонкістю помелу і наявністю активної мінеральної добавки. З мінералів цементу негативний вплив на морозостійкість має C_3A .

У морозостійких бетонах небажані активні мінеральні добавки, особливо з підвищеною водопотребою. У той же час експериментально показано, що бетони з помірним вмістом доменних шлаків або кам'яновугільної золи-виносу можуть мати задовільну морозостійкість, особливо при введенні в бетон емульгованого повітря.

Низьку морозостійкість мають пуцоланові цементи. Шлакопортландцементи за морозостійкістю займають проміжне положення між портланд- і пуцолановими цементами.

На морозостійкість бетону істотний вплив здійснюють морозостійкість самих заповнювачів і їх водопотреба. Звичайно застосовувані для одержання важкого бетону кварцовий пісок і щебінь із щільних вивержених або метаморфічних порід, що відповідають вимогам стандартів, дозволяють отримувати високomorозостійкий бетон.

Найбільш ефективним шляхом забезпечення високої морозостійкості бетону є створення необхідного об'єму резервних рівномірно розташованих в бетоні повітряних пор розміром менше 0,5...0,3 мм. Це досягається при раціонально підбраному складі бетонної суміші з необхідним обмеженням водоцементного відношення і витрати води веденням повітрявтягуючих або газоутворюючих добавок. Для забезпечення необхідної морозостійкості бетону повинна виконуватися умова:

$$K_F = \frac{P_{y.3}}{0.09P_6} \triangleright 1, \quad (10.36)$$

де K_F – критерій морозостійкості;

$P_{y.3}$ – умовно-замкнута пористість;

P_6 – відкрита пористість бетону.

Величину відкритої пористості бетону можна орієнтовно розрахувати за формулою:

$$P_6 = B - 0.27\alpha C, \quad (10.37)$$

де α – ступінь гідратації цементу;

B і C – відповідно витрати води і цементу на 1 м³ бетонної суміші.

Тепловиділення і температуростійкість. Виникнення термічних напружень у бетоні можливе в результаті саморозігріву за рахунок екзотермії при твердінні і при нагріванні від зовнішніх джерел тепла.

В практиці проведення бетонних робіт і виготовлення залізобетонних конструкцій приходиться враховувати як позитивну, так і негативну роль *тепловиділення* бетону. Перша характерна при зимовому бетонуванні і в умовах тепловологісної обробки конструкцій, друга – при зведенні масивних споруд і в інших випадках, коли можливе виникнення значних температурних градієнтів у бетоні.

Для інженерних розрахунків при оцінці тепловиділення бетону в різні терміни твердіння (Q_t) може бути використана залежність:

$$Q_{\tau} = q_{\tau}Ц , \quad (10.38)$$

де q_{τ} – питоме тепловиділення цементу у віці τ діб.

Питоме тепловиділення бетону знаходять за розрахунковими залежностями з врахуванням мінералогічного складу клінкеру (рис. 10.14), вмісту добавок та інших факторів або за експериментальними даними (табл. 10.6).

Для одержання довговічного бетону важливо звести до мінімуму його деформації при температурному впливі. Залишкові деформації мають місце при недостатньому попередньому витримуванні бетону до теплової обробки, підвищеній швидкості підйому температури і її зниження після відключення подачі пари.

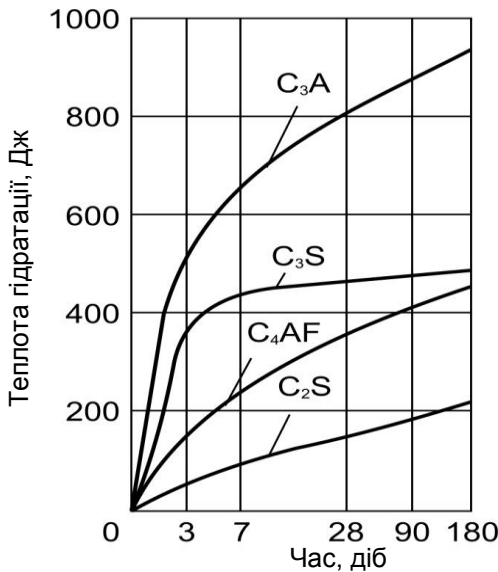


Рис. 10.14. Тепловиділення при гідратації клінкерних мінералів

Таблиця 10.6

Питоме тепловиділення цементу в бетонах із протиморозними добавками при різних температурах ізотермічного твердіння
(за даними С.А. Міронова)

| Темпе- ратура °С | Добавки | | Питоме тепловиділення, кДж/кг, у віці, год | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------|-----|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | вид | % | 24 | 48 | 72 | 120 | 168 | 192 | 240 |
| Портландцемент | | | | | | | | | |
| 0 | без добавки | - | 18 | 52,8 | 88,8 | 132,3 | 161,2 | 171,2 | 187 |
| | CaCl ₂ +NaCl | 3+7 | 39,8 | 78,7 | 111,8 | 169 | 207,7 | 221,9 | 245,8 |
| | K ₂ CO ₃ | 10 | 54 | 104,7 | 159,1 | 225,7 | 257,5 | 269,2 | 288,5 |
| | NaNO ₂ | 10 | 36,8 | 72,4 | 100,5 | 150,3 | 193,9 | 212,7 | 244,9 |
| -10 | CaCl ₂ +NaCl | 3+7 | 2,5 | 6,3 | 9,6 | 22,6 | 33,1 | 36 | 45,2 |
| | K ₂ CO ₃ | 10 | 5 | 12,9 | 21,8 | 53,2 | 82,1 | 96,3 | 118,5 |
| | NaNO ₂ | 10 | - | - | 0,8 | 7,5 | 15,5 | 20,9 | 29,3 |
| 20 | без добавки | - | 111,4 | 185,9 | 220,2 | 262,9 | 289,7 | 299,8 | 316,5 |

Примітка: Добавки NaNO₂ і K₂CO₃ дані в % від маси цементу, CaCl₂ і NaCl – від маси води

Інтенсивні деструктивні процеси при нагріванні бетону відбуваються при температурі більше 200° С (рис. 10.15).

Нагрівання в інтервалі 200...400° С призводить до поступового зниження міцності цементного каменю і бетону через дегідратацію в основному гідроалюмінатів, а також розпаду і перекристалізації гідросульфоалюмінатів кальцію.

При 500...600° С відбувається розкладання гідратних новоутворень і дегідратація Ca(OH)₂ – продукту гідролізу клінкерних мінералів, переважно трикальцієвого силікату, що сприяє подальшому зниженню міцності цементного каменю.

В інтервалі 600...700° С можливе модифікаційне перетворення β -2CaO·SiO₂ у γ -2CaO·Si₂, що супроводжується деяким збільшенням об'єму. Портландцементні зразки, прогріті до температури 600...800° С, руйнуються після витримання їх у повітряно-сухих умовах, в основному, в результаті вторинної гідратації оксиду кальцію. При безперервному нагріванні до 1200° С міцність цементного каменю складає 35...40% міцності контрольних зразків. При цьому розвивається значна усадка – до 1% і більше.

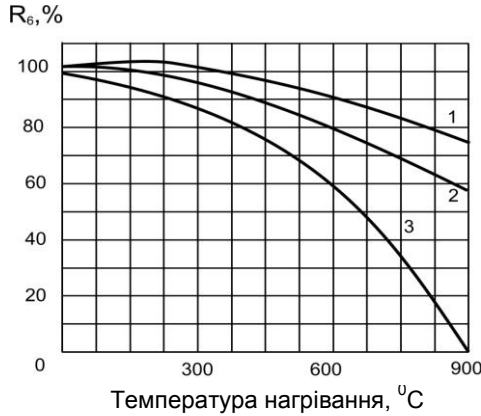


Рис. 10.15. Вплив температури на міцність бетону:
 1 – портландцемент 70% + трепел 30%;
 2 – портландцемент 70% + пемза 30%; 3 – портландцемент

Встановлення основної причини руйнування цементного каменю – гідратації оксиду кальцію, що утворюється при нагріванні – дозволило розробити основний спосіб надання йому жаростійкості. Цей спосіб полягає у введенні в цемент або бетонні суміші тонкомелених мінеральних добавок (рис. 10.15), що хімічно зв'язують CaO , не утворюють з мінералами цементу легкоплавких речовин, є стійкими до впливу високих температур і зменшують усадку цементного каменю при нагріванні.

Портландцемент за жаростійкістю значно поступається шлакопортландцементу, що утворює при гідратації значно меншу кількість Ca(OH)_2 . При достатній величині залишкової міцності на стиск бетону після нагрівання до 800°C і використанні шлакопортландцементу відпадає необхідність введення тонкомолотих добавок.

Вогнестійкість бетону, як і вогнестійкість інших будівельних матеріалів, характеризується границею вогнестійкості – тривалістю опору впливу вогню до втрати міцності. Границею вогнестійкості будівельних конструкцій називається час, протягом якого вони зберігають несучі і огорожуючі функції в умовах пожежі.

Границя вогнестійкості бетонних і залізобетонних конструкцій складає 2...5 год. Її підвищують, збільшуючи товщину бетонного шару і підбираючи відповідний склад бетону.

Термічна стійкість бетону характеризується кількістю циклів нагрівання і охолодження до певного зниження міцності, вона лінійно зв'язана з його коефіцієнтом термічного розширення (к.т.р.). Для цементного каменю величина к.т.р. знаходиться в межах від 10×10^{-6} до $18,3 \times 10^{-6}$ на 1°C . Зі збільшенням вмісту заповнювача цей показник зменшується.

Величина коефіцієнта термічного розширення і термостійкість зменшуються з віком бетону. Більшою термостійкістю буде володіти бетон з меншими значеннями модуля пружності, більшою теплопровідністю. Важливе значення має також розходження температурних деформацій крупного заповнювача і розчинової частини. Термостійкість бетону можна збільшити дисперсним армуванням температуростійкими волокнами з азбесту, базальту або сталевих фібр, конструктивним армуванням, застосуванням заповнювачів з андезиту, базальту, діабазу і інших матеріалів, що забезпечують мінімальну різницю температурних деформацій окремих компонентів.

Водонепроникність. Можливе використання двох нормативних характеристик водонепроникності:

1. *Найбільшого тиску води* (МПа), що можуть витримати стандартні зразки з висотою і діаметром 150 мм без появи на їх відкритій стороні ознак просочування води.

2. *Коефіцієнта фільтрації бетону*, що характеризує кількість води, яка проникає через одиницю перерізу за одиницю часу, при градієнті (відношенні напору (м. вод. ст.) до товщини конструкції в м. Рівному 1.

Залежно від першого показника розрізняють т.зв. марки бетону за водонепроникністю: W2, W4 і т.д. Значно точнішим показником водонепроникності є коефіцієнт фільтрації K_ϕ , що визначається з рівняння:

$$K_\phi = \eta \frac{Q_\phi S}{S \tau P}, \quad (10.39)$$

де Q_ϕ – кількість фільтрату;

S – площа поверхні зразка бетону;

τ – час фільтрації;

P – тиск води;

η – коефіцієнт, що враховує в'язкість води ($\eta=1$ при $t=20^\circ \text{C}$).

Коефіцієнт фільтрації бетону має кореляційний зв'язок з маркою за водонепроникністю (табл. 10.7).

Таблиця 10.7

Зв'язок між марками бетону за водонепроникністю
і коефіцієнтом фільтрації

| Марка бетону за водонепро- никністю | Коефіцієнт фільтрації K_ϕ (см/с) при випробуванні на зразках у стані | |
|---|--|--|
| | рівноважної вологості | водонасичення |
| W2 | Понад $7 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-8}$ | Понад $5 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ |
| W4 | Понад $2 \cdot 10^{-9}$ до $7 \cdot 10^{-9}$ | Понад $1 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-10}$ |
| W6 | Понад $6 \cdot 10^{-10}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ | Понад $5 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ |
| W8 | Понад $1 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-10}$ | Понад $1 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-11}$ |
| W10 | Понад $6 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ | Понад $5 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-11}$ |
| W12 | $6 \cdot 10^{-10}$ і менше | $5 \cdot 10^{-12}$ і менше |

Коефіцієнт фільтрації води через бетон може бути використаний і для прогнозування проникності стосовно інших флюїдів. Відповідно до рівняння Пуазейля, що характеризує проникність пористого тіла залежно від радіуса капіляра і в'язкості флюїду, справедливе відношення:

$$(K_\phi / K) = (\eta / \eta_B), \quad (10.40)$$

де K і η – коефіцієнт проникності і в'язкість флюїду, відмінного від води;

K_ϕ і η_B – коефіцієнт фільтрації і в'язкість води.

Для більшості складів бетону рух води йде по капілярах з радіусом 10^{-3} см і менше, що обумовлює певну кореляцію між капілярною пористістю, В/Ц цементного каменю і коефіцієнтом фільтрації, (рис. 10.16).

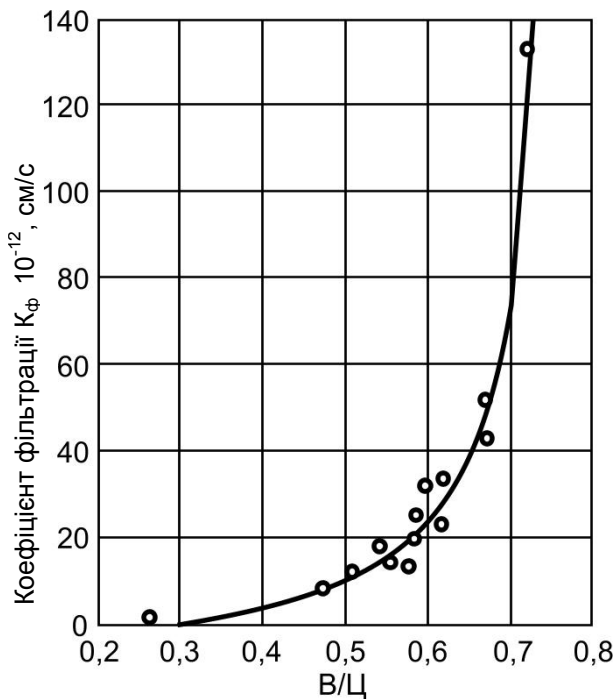


Рис. 10.16. Залежність між проникністю і водоцементним відношенням цементного каменю

Експериментально обґрунтований зв'язок між коефіцієнтом фільтрації бетону і його міцністю при стиску. Наявність цього зв'язку дозволило запропонувати методику визначення водонепроникності бетону за його міцністю. Експериментальні дані добре апроксимуються степеневою залежністю типу:

$$K_{\phi} = K_w R_b^m, \quad (10.41)$$

де K_w і m – коефіцієнти, на величину яких впливають особливості складів бетонних сумішей, умови і тривалість твердіння і т.д.

Ефективним способом зниження проникності бетону є введення як органічних, так і неорганічних добавок у бетонну суміш.

З органічних добавок застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР) і полімерні добавки. При зниженні загальної проникності бетону і підвищенні водонепроникності ПАР використовують для зменшення В/Ц, підвищення щільності і зменшення середнього радіуса капілярів. Крім того, більшість ПАР сприяє втягненню повітря в бетонну суміш, що сприяє утворенню умовно-замкнутої капілярно-пористої структури і зниженню проникності. Позитивно позначається на підвищенні водонепроникності гідрофобізація капілярів, що досягається при застосуванні гідрофобізуючих ПАР.

Полімерні добавки можуть вводитися в бетонну суміш у вигляді окремих смол, мономерів або сополімерів з каталізаторами, емульсій і латексів. Вони колюматують капілярні пори бетону, утворюючи в бетоні залежно від виду добавки термореактивні і термопластичні полімери та еластоміри.

Неорганічні добавки для зниження проникності представлені різними солями, бентонітовими і іншими глинами, активними мінеральними добавками. Ці добавки активно впливають на розвиток питомої поверхні твердої фази цементного каменю і розміри кристалів новоутворень, структуру порового простору, його колюматацію в процесі твердіння. Підвищений ефект досягається при введенні різних комбінованих добавок, що включають поряд з неорганічними речовинами добавки ПАР, полімерів тощо.

Після виготовлення виробів і конструкцій з бетону зниження його проникності може досягатися обробкою поверхні бетону гідрофобізаторами і речовинами, що хімічно реагують з мінералами цементного каменю з утворенням нерозчинних сполук; колюматацією порового простору; покриттям поверхні бетону захисними матеріалами.

Корозійна стійкість. Ступінь агресивного впливу зовнішнього середовища на бетон визначається його хімічним складом і комплексом факторів, що характеризують умови контакту середовища і бетону.

Середовище, у якому експлуатується матеріал, з позиції його агресивності прийнято класифікувати на неагресивне (Н), слабо – (Сл), середньо – (Ср) і сильноагресивне (Си) (табл. 10.8).

Корозійна стійкість бетону безпосередньо зв'язана з його щільністю, а остання з водонепроникністю, (табл. 10.9).

Види корозії бетону класифікують за назвою агресивних речовин (В.В. Кінд) і механізмом агресивного впливу середовища (В.М. Москвін). В другому випадку класифікація є більш загальною.

Таблиця 10.8

Ступінь впливу агресивного середовища на бетон протягом 1 року

| Показники корозії | Ступінь агресивності середовища | | | |
|----------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--|
| | Н | Сл | Ср | Си |
| Зниження міцності, % | немає | менше 5 | 5...20 | більш 20 |
| Зовнішні ознаки | - | Слабке поверхневе руйнування | Ушкодження кутів або волосяні тріщини | Яскраво виражене руйнування (розтріскування) |

Таблиця 10.9

Показники щільності бетону

| Бетон | Марка за водонепроникністю | Водопоглинання, % за масою | Максимально допустиме В/Ц |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Нормальної щільності (Н) | W4 | 4,7...5,7 | 0,6 |
| Підвищеної щільності (П) | W6 | 4,2...4,7 | 0,55 |
| Особливо щільний (О) | W8 | До 4,2 | 0,45 |

За класифікацією В.М. Москвіна до *корозії І виду* належать процеси, пов'язані з вилуговуванням вапна (точніше $\text{Ca}(\text{OH})_2$) з бетону, внаслідок його більшої розчинності у воді порівняно з іншими гідратами. В даний час до корозії І виду ві-

дносять усі процеси, пов'язані з розчиненням у воді речовин, що входять у бетон.

Орієнтовно за В.М. Москвіним вважають, що кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у г/см^3 (q_v), що видаляється з одиниці об'єму бетону, можна прогнозувати за допомогою рівняння:

$$q_v = KЦ\alpha_6, \quad (10.42)$$

де $Ц$ – вміст цементу кг/л ;

α_6 – вміст CaO в цементі (для портландцементу в середньому $\alpha_6=0,65$);

K – коефіцієнт вилугування.

Пропонується в розрахунках приймати допустимий коефіцієнт вилугування K , що дорівнює кількості розчиненого CaO без істотної втрати бетоном технічних властивостей – 0,1 (10%).

Для запобігання або зменшення інтенсивності корозії I виду особливо велике значення має щільність бетону. Другим найважливішим напрямком підвищення корозійної стійкості бетону є зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ активними мінеральними добавками, введеними в цемент або безпосередньо в бетонні суміші, (рис. 10.17).

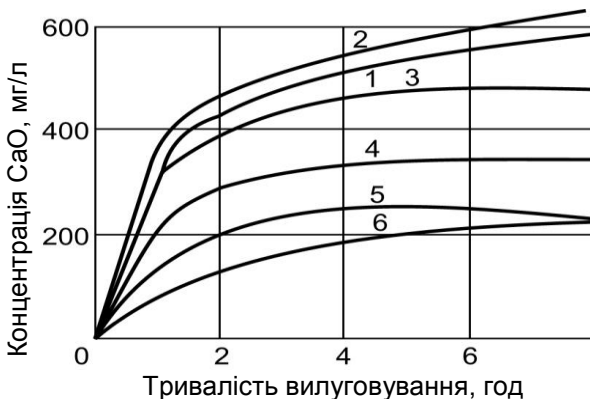


Рис. 10.17. Швидкість вилугування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дистильованою водою із цементного каменю на різних цементах:

- 1 – піщаний портландцемент; 2 – портландцемент;
 3 – гіпшошлаковий цемент; 4 – пуцолановий цемент;
 5 – піщано-пуцолановий цемент; 6 – глиноземистий цемент

Корозія II виду обумовлена протіканням обмінних реакцій між продуктами гідратації цементу і кислотами або солями, що впливають на бетон. Найбільш характерними різновидами корозії II виду є *вуглекисла, кислотна і магнезіальна* корозія. У результаті впливу кислот утворюються солі кальцію, звичайно добре розчинні у воді.

Особливість *вуглекислої корозії* полягає в тому, що вона здійснюється в два етапи. Спочатку CO_2 , що утримується у воді, утворює CaCO_3 , що ущільнює бетон. Умови для розчинення карбонатної плівки створюються при збільшенні кількості CO_2 понад рівноважну і утворенні гідрокарбонату. Надлишкова стосовно рівноважної кількість CO_2 зветься агресивною вуглекислою.

Бетон нормальної щільності починає руйнуватися при $\text{pH} < 6,5$, особливо щільний при $\text{pH} \leq 4,9 \dots 4$.

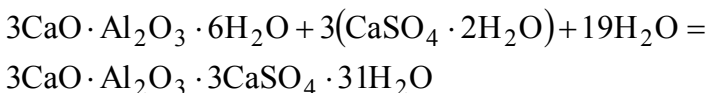
Корозію II виду викликають також солі магнію, що часто є присутніми у ґрунтових водах і в значній кількості містяться в морській воді (15,5...18% від усієї кількості солей). Поряд з розчинними солями і солями, що вимиваються з бетону, при *магнезіальній корозії* утворюється аморфна маса $\text{Mg}(\text{OH})_2$, що зменшує міцність бетону. У морській воді магнезіальна корозія підсилюється внаслідок підвищення розчинності гідроксиду кальцію і магнію в присутності NaCl .

До 2/3 магнезіальних солей у морській воді приходить на MgCl_2 , 1/3 – MgSO_4 . Найбільш небезпечною є *магнезіально-сульфатна корозія*, оскільки в результаті реакцій MgSO_4 із $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також з гідросилікатами і гідроалюмінатами кальцію утворюється не тільки аморфний $\text{Mg}(\text{OH})_2$, але і кристалізується гіпс, об'єм якого більший сумарного об'єму вихідних речовин, що викликає значні напруження в цементному камені. Магнезіально-сульфатну корозію можна вважати змішаною (корозією II й III виду).

Корозія III виду розвивається в бетоні від внутрішніх напружень при нагромадженні в порах і капілярах малорозчинних солей. Це може бути як результатом кристалізації продуктів хімічних реакцій, так і процесу кристалізації при поглинанні солей з агресивних розчинів.

Найбільш розповсюдженою корозією цього виду є *сульфатна корозія*, що відбувається в цементному камені під впливом аніонів SO_4^{2-} , зв'язаних з катіонами Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} .

При *сульфоалюмінатній корозії* під дією сульфатних вод у цементному камені утворюється еtringіт:



Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об'єму приблизно в 4,76 рази.

При вмісті у воді більш 1000 мг/л іонів SO_4^{2-} переважно розвивається *гіпсова корозія* внаслідок відкладення гіпсу в капілярах цементного каменю.

Відкладення солей у порах цементного каменю можливе і при їх кристалізації із сольових розчинів у результаті капілярного підсмоктування і випаровування води. *Сольова корозія* характерна в умовах теплового і сухого клімату при наявності в ґрунті водорозчинних солей у кількості більше 1% або високого рівня ґрунтових вод з мінералізацією не менше 3 г/л. При відповідних температурно-вологісних умовах деякі солі з безводних або маловодних форм (Na_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) переходять у порах цементного каменю у висоководнені форми кристалогідратів ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та ін.). Такий перехід супроводжується збільшенням об'єму твердої фази в 1,5...3 рази і суттєвими деформаціями. У результаті сольової корозії в деяких південних регіонах відзначене руйнування конструкцій на висоті 10...50 см від поверхні землі. Поряд з підвищенням щільності бетону при небезпеці сольової корозії ефективним є введення в бетонні суміші для зменшення капілярного всмоктування гідрофобізуючих речовин, наприклад, етилсиліконату натрію, бавовняного мила, милонафту в кількості близько 0,1%.

Корозія бетону III виду може відбуватися не тільки при взаємодії бетону з зовнішнім середовищем, але й у результаті руйнівних процесів, що відбуваються при хімічній взаємодії компонентів бетонної суміші. Характерним прикладом таких

процесів є взаємодія лугів, що містяться в цементі, із кремнеземом заповнювачів. У портландцементі вміст розчинних лужних сполук досягає 1...1,5% (у перерахунку на Na_2O). Джерелами їх є глинисті компоненти шихти для одержання клінкеру і зола випалу. Значна частина лугів надходить у шихту з пилом печей, що повертається на випал. Луги можуть накопичуватися в бетоні також внаслідок обмінних реакцій складових цементного каменю із солями натрію, розчиненими в природних водах. Реакційноздатними в середовищі лугів є деякі модифікації кремнезему (тридиміт, кристобаліт, кремнеземисте скло, опал, опока, трепел, халцедон та ін.), що зустрічаються в заповнювачах. Продукти реакції між лугами цементу й активним кремнеземом розширюються в об'ємі і створюють руйнівний тиск. Заповнювач із вмістом розчинного кремнезему більше 50 моль/л вважається потенційно здатним до взаємодії з лугами цементу. Найбільш діючим способом попередження лужної корозії є обмеження вмісту лугів у цементі до 0,6%. Сповільнюються процеси лужної корозії при введенні в цемент активних мінеральних і деяких інших добавок (вуглекислий літій, альбумін та ін.).

Органогенна корозія бетону розвивається під впливом органічного агресивного середовища. На багатьох підприємствах харчової, деревообробної, легкої й іншої галузей промисловості утворюються або використовуються продукти, що містять органічні кислоти. Агресивна дія органічних кислот росте зі збільшенням їх молекулярної маси. З органогенних середовищ харчової промисловості найбільш корозійно активними є жири і рослинні олії.

Значною агресивністю володіє продукція виноробних підприємств і пивоварного виробництва, що містить спирти, цукри, органічні кислоти. Органогенні середовища, характерні для болотних і торф'яних ґрунтів, також сприяють корозії II виду внаслідок перетворення органічних речовин у гумінові та інші кислоти.

Руйнування матеріалів під впливом рослинних і тваринних організмів називають *біопшкодженнями*. З біологічно активним середовищем контактують гідротехнічні споруди, будівельні конструкції споруд на різних підприємствах харчової

промисловості і мікробіологічних виробництв. Наприклад, мідії, що оселяються на поверхні підводних морських споруд, здатні виділяти до $12,2 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ за 1 год. на 1 кг своєї маси.

У результаті життєдіяльності деяких мікроорганізмів у бетоні розвиваються, поряд з хімічними, руйнівні електрохімічні процеси, що викликають розкладання продуктів гідратації цементу. Деякі мікроорганізми, особливо гриби, внаслідок збільшення їх об'єму викликають також руйнівні фізико-механічні процеси.

Корозійні процеси, що протікають під впливом зовнішнього агресивного середовища, підсилюються при одночасному впливі фізичних, механічних і хімічних факторів.

Довговічність бетону в умовах впливу агресивного середовища забезпечується застосуванням матеріалу з достатньою щільністю, використанням вихідних компонентів з відповідним хіміко-мінералогічним складом і застосуванням при необхідності спеціальних мір захисту (ізоляційних матеріалів, добавок та ін.).

Особливим видом агресивного середовища для бетону є іонізуючі випромінювання. Найбільшою мірою іонізуючому опроміненню піддаються будівельні конструкції ядерних реакторів. Здатність матеріалів після опромінення зберігати свої властивості називається *радіаційною стійкістю*. Бетони на портландцементі можна успішно застосовувати при інтегральній дозі опромінення до $(7...10) \cdot 10^{24}$ нейтронів на 1 м^2 . Для радіаційно-стійких бетонів бажане застосування портландцементів зі знизженим вмістом алюмінатів і алюмоферитів.

10.5. Проектування складів бетону з заданими властивостями

В сучасній технології під проектуванням складів бетону розуміють обґрунтування та вибір виду вихідних матеріалів і їх співвідношень, що забезпечують при заданому критерії оптимальності нормовані проектні вимоги до бетонної суміші і бетону. При використанні методології системного підходу проектування

складів бетону може включати ряд додаткових задач, пов'язаних з оптимізацією технологічних параметрів виробництва і проектних вимог.

Д. Абрамс вперше запропонував два методи проектування складів бетону: т.зв. “пробний метод” або експериментальний підбір і метод попередніх розрахунків. Як показала практика, обидва методи мають право на існування і розвиток.

Найбільш загальний підхід до проектування складів бетону заснований на кількісному врахуванні взаємозв'язків властивість-структура-склад бетону.

У будівельно-технологічній практиці найбільше поширення одержали методи проектування складів бетону з необхідною міцністю при стиску. Це зумовлено, по-перше, тим, що при конструктивних розрахунках міцність бетону є основним його параметром, і, по-друге, припущенням, що з міцністю однозначно пов'язані й інші необхідні властивості бетону. Останнє припущення, однак, не є досить загальним. Дійсно, з міцністю бетону при стиску однозначно зв'язані багато з його властивостей: міцність при згині, розтягу, зносостійкість, кавітаційна стійкість та ін. Однак, не є однозначною залежність міцності і морозостійкості, міцності і повзучості і т.д, а їх розрахункове визначення повинно бути засноване на використанні комплексу спеціальних кількісних залежностей.

При проектуванні складів різних, і особливо, спеціальних видів бетону (гідротехнічного, дорожнього, корозійностійкого і т.д.) виникають багатопараметричні задачі. Їх можна розділити на три підгрупи:

- з нормованими параметрами, однозначно зв'язаними з міцністю бетону при стиску;
- з нормованими параметрами, неоднозначно зв'язаними з міцністю при стиску;
- з нормованими параметрами, не зв'язаними з міцністю при стиску.

Наприклад, з рис. 10.18 випливає, що якщо нормуються: міцність при стиску $R_{ct} \geq 20$ МПа, розтягу при згині $R_{p,3} \geq 8,3$ МПа і розтягу при розколюванні $R_{p,p} \geq 7,9$ МПа, то, очевидно, що ви-

значальним параметром є $R_{p,p}$ і необхідне C/B , що забезпечує всі три показники властивостей, дорівнює 2,1.

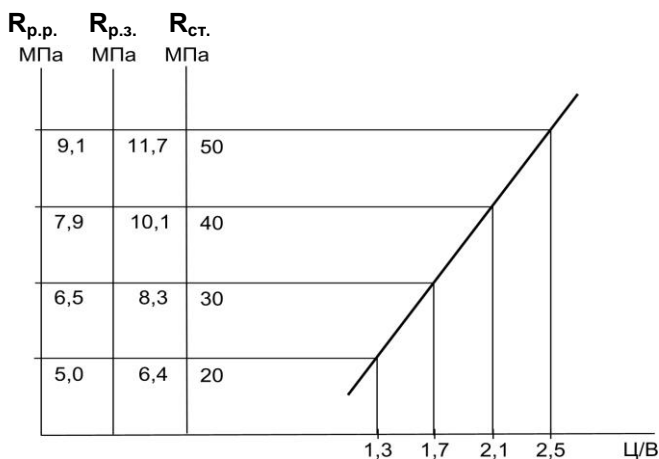


Рис. 10.18. Вплив C/B на міцність при стиску (R_{ct}), розтяг при згині ($R_{p,z}$) і розтяг при розколюванні ($R_{p,p}$)

Принциповою особливістю таких задач є існування області C/B , в межах якої знаходиться C/B , що забезпечує всі нормовані показники. Чим вужча ця область (для розглянутого прикладу область $C/B - 1,3...2,1$), (рис. 10.18), тим ближче є склад до оптимального і $C \rightarrow \min$. Для досягнення цієї умови можуть використовуватися різні технологічні прийоми: введення добавок-регуляторів властивостей, зміна умов твердіння, підбір вихідних матеріалів та ін.

Нормованими параметрами в задачах другої підгрупи, поряд з міцністю при стиску, можуть бути повзучість, морозостійкість, тепловідлення і т.д.

На рис. 10.19 показаний приклад взаємозв'язку повзучості і вмісту цементного каменю в бетоні при $R_{ct} = \text{const}$. Міру повзучості бетону розраховували за формулою, запропонованою Європейським Комітетом з бетону:

$$C_{m(28)} \frac{k \cdot B / Ц (B + 0.33 Ц)}{\sqrt{10 R_{cm}}}, \quad (10.43)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від розмірів перерізу елементу (r) і вологості навколишнього середовища (θ);

B і $Ц$ – відповідно витрата води і цементу, кг/м^3 .

Наприклад, при $r=2,5$ см, $\theta=70\%$, коефіцієнт $k=0,92 \cdot 10^{-6}$.

З формули (10.43) і рис. 10.19 випливає, що при постійному $B/Ц$ і отже міцності бетону, повзучість його може істотно відрізнятися залежно від вмісту цементного каменю в бетоні. Аналогічно, можна показати неоднозначність залежності міцності бетону з групою властивостей, обумовлених в основному, капілярною пористістю (водопоглинання, морозостійкість і ін.).

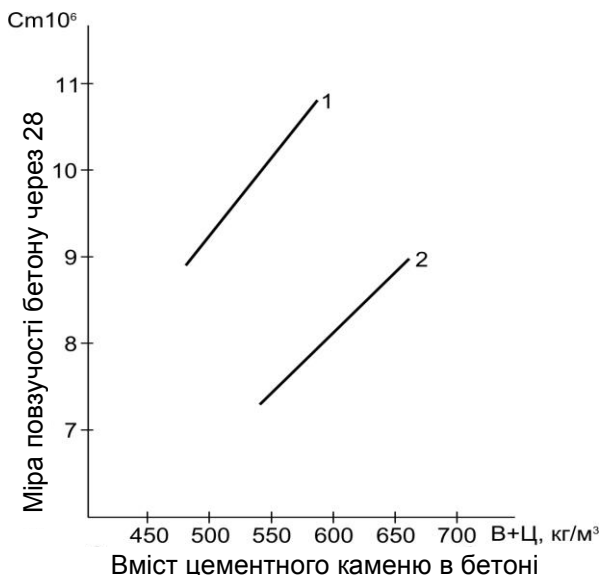


Рис. 10.19. Вплив вмісту цементного каменю в бетоні на міру повзучості:
1 – $R_{ст} = 20$ МПа; 2 – $R_{ст} = 30$ МПа

Розробка досить загального і доступного розрахунково-експериментального методу проектування складів бетонних су-

мішей із заданою легкоукладальністю і міцністю бетону стала можливою завдяки використанню ряду допущень, зроблених на основі фізичних закономірностей, обумовлених впливом структури бетону на його властивості. Такими закономірностями є закон (правило) водоцементного відношення, правило сталості водопотреби бетонних сумішей, правило оптимального вмісту піску та ін. Дані закономірності можуть бути використані і при багатопараметричному проектуванні складів бетону. При цьому загальна схема методу наступна:

1. З урахуванням проектних вимог до бетону, технологічних умов і техніко-економічного аналізу вибираються вихідні компоненти бетонної суміші та її легкоукладальність.

2. У тих випадках, коли нормуються властивості бетону, однозначно зв'язані з міцністю бетону при стиску $R_{ст}$ (міцність при розтягу, згині, модуль пружності, умовна розтяжність та ін.), визначається значення останньої, що забезпечує задані властивості.

3. З урахуванням активності цементу, якісних особливостей заповнювачів, умов твердіння й інших факторів визначається Ц/В, що забезпечує задані властивості.

4. Для досягнення необхідного показника легкоукладальності і при необхідності інших властивостей бетонної суміші і бетону (наприклад, усадки) при використанні даних вихідних матеріалів і добавок визначається витрата води (В). При цьому у випадку виходу за межі правила сталості водопотреби витрата води коректується з врахуванням Ц/В.

5. При нормуванні морозостійкості бетону розраховується необхідний об'єм емульгованого повітря й уточнюється необхідне Ц/В.

6. При знайдених значеннях В і Ц/В перевіряється можливість досягнення нормованих властивостей, що визначаються цими двома технологічними параметрами. У випадку недосягнення нормованих параметрів здійснюється додаткове коректування В і Ц/В з використанням при необхідності спеціальних технологічних прийомів (введення добавок та ін.).

7. Розраховується на основі остаточно знайдених Ц/В і В витрата цементу і перевіряється виконання обмежень, зв'язаних з витратою цементу (тепловиділення, стійкість до корозії й ін.).

8. Розраховується склад дрібного і крупного заповнювача при введенні декількох фракцій, а потім їх витрати. При виборі співвідношення заповнювачів поряд з досягненням найкращої легкоукладальності і міцності приймаються до уваги й інші умови (підвищена водонепроникність, товщина конструкції, ступінь армування та ін.).

9. Розглядається можливість використання різних технологічних рішень, спрямованих на економію цементу, зниження енерговитрат, зменшення вартості бетонної суміші.

Приклад 1. Розрахувати номінальний склад бетону класу C12/15 у віці 28 діб, що вкладається бетононасосом. Густина кварцового піску $\rho_n = 2,62$ кг/л, водопотреба $B_n = 8\%$, густина гранітного щебеню $\rho_{щ} = 2,65$ кг/л. Рухомість бетонної суміші за умовами укладки бетононасосом приймається рівною ОК=6 см (марка за легкоукладальністю P2). Найбільша крупність заповнювача становить 40 мм, насипна густина $\rho_{н.щ} = 1,48$ кг/л.

При розрахунках складу бетону використовуємо крім формули (10.15) для визначення В/Ц ряд інших загальноприйнятих формул (табл. 10.10).

1. Встановлюємо необхідну середню міцність бетону за формулою (10.44):

$$R_{cm} = 1,1 \frac{15}{0,778} = 21,1 \text{ МПа}.$$

2. Водоцементне відношення визначаємо за формулою (10.15) для рядових заповнювачів ($A=0,6$).

$$\frac{B}{Ц} = \frac{0,6 \cdot 40}{21,1 + 0,5 \cdot 0,6 \cdot 40} = 0,733;$$

Таблиця 10.10

Розрахункові формули

| Призначення формули | Формули | Позначення |
|--|---|--|
| Перехід від заданого класу бетону за міцністю до необхідної середньої міцності | $R_{cm} = 1,1 \frac{C}{K_6}, \quad (10.44)$ | C – клас бетону (за кубиковою міцністю); K_6 – коефіцієнт переходу, що залежить від коефіцієнта варіації міцності ($K_6=0,778$) |
| Витрата цементу | $\Pi = \frac{B}{B / \Pi}, \quad (10.45)$ | B – витрата води, кг/м ³ |
| Пустотність крупного заповнювача | $P_{ц} = 1 - \frac{\rho_{н.ц}}{\rho_{ц}}, \quad (10.46)$ | $\rho_{н.ц}$ – насипна густина щебеню, кг/л; $\rho_{ц}$ – істинна густина щебеню, кг/л |
| Витрата щебеню, кг/м ³ | $\Pi = \frac{1000}{\frac{1}{\rho_{ц}} + \frac{\alpha \rho_{ц}}{\rho_{н.ц}}}, \quad (10.47)$ | α – коефіцієнт розсунення зерен щебеню в бетонній суміші цементно-піщаним розчином |
| Витрата піску, кг/м ³ | $П = 1000 - \left(\frac{\Pi}{\rho_{ц}} + \frac{\Pi}{\rho_{ц}} + B \right) \cdot \rho_n, \quad (10.48)$ | $\rho_{ц}$ – густина цементу, кг/л, ($\rho_{ц}=3,1$ кг/л); $\rho_{ц}$ – густина щебеню, кг/л ρ_n – густина піску, кг/л |

3. Витрата води з урахуванням водопотреби піску – $B=185$ л/м³, (за табл. 10.11).

Таблиця 10.11

Водопотреба бетонної суміші при застосуванні піску $B_n=7\%$

| Легкоукладальність | | Витрата води, л/м ³ , при максимальній крупності заповнювачів, мм | | | | | |
|--------------------|--|--|-----|-----|--------|-----|-----|
| Осадка конуса, см | Жорсткість, с за стандартним віскозиметром | гравій | | | щебінь | | |
| | | 10 | 20 | 40 | 10 | 20 | 40 |
| 0 | 31 | 150 | 135 | 125 | 160 | 145 | 135 |
| 0 | 30...20 | 160 | 145 | 130 | 170 | 155 | 145 |
| 0 | 20...11 | 165 | 150 | 135 | 175 | 160 | 150 |
| 0 | 10...5 | 175 | 160 | 145 | 185 | 170 | 155 |
| 1...2 | | 185 | 170 | 155 | 195 | 180 | 165 |
| 3...4 | | 195 | 180 | 165 | 205 | 190 | 175 |
| 5...6 | | 200 | 185 | 170 | 210 | 195 | 180 |
| 7...8 | | 205 | 190 | 175 | 215 | 200 | 185 |
| 9...10 | | 215 | 200 | 185 | 225 | 210 | 195 |

Примітки: 1. Таблиця складена для пісків із водопотребою $B_n=7\%$. При збільшенні B_n на кожен відсоток витрата води підвищується на 5 л, а при зменшенні B_n скорочується відповідно на 5 л. 2. При застосуванні пуцоланових цементів витрату води збільшують на 15...20 л.

4. Визначаємо витрату цементу в кг/м³ за формулою (10.45):

$$Ц = \frac{185}{0,73} = 253, \text{ кг/м}^3$$

5. Вираховуємо пустотність крупного заповнювача за формулою (10.46):

$$P_{ц} = 1 - \frac{1,48}{2,65} = 0,44.$$

6. Визначаємо витрату щебеню за формулою (10.47).

Коефіцієнт розсунення зерен $\alpha=1,35$ (за табл. 10.12). Оскільки пісок має водопотребу 8%, зменшуємо коефіцієнт розсунення на 0,03, остаточно приймаємо $\alpha=1,32$.

Таблиця 10.12

Коефіцієнт розсунення α
(для пластичних бетонних сумішей)

| Витрата цементу, кг/м ³ | Значення α при B/Π | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
| 250 | — | — | — | 1,26 | 1,32 | 1,38 |
| 300 | — | — | 1,3 | 1,36 | 1,42 | — |
| 350 | — | 1,32 | 1,38 | 1,44 | — | — |
| 400 | 1,31 | 1,4 | 1,45 | — | — | — |
| 500 | 1,44 | 1,52 | — | — | — | — |
| 600 | 1,52 | 1,56 | — | — | — | — |

Примітки: 1. Таблиця складена для пісків із водопотребою $B_n=7\%$. При збільшенні B_n на кожен відсоток α зменшується на 0,03, а при зниженні B_n зростає відповідно на 0,03. 2. Для жорстких бетонних сумішей

($\Pi < 400$ кг/м³) $\alpha = 1,05 \dots 1,15$.

$$\Pi = \frac{1000}{\frac{0,44 \cdot 1,32}{1,48} + \frac{1}{2,65}} = 1300, \text{ кг/м}^3$$

7. Визначаємо витрату піску, кг/м³, за формулою (10.48):

$$\Pi = \left[1000 - \left(\frac{253}{3,1} + \frac{1300}{2,65} + 185 \right) \right] \cdot 2,62 = 637, \text{ кг/м}^3$$

Розрахунковий номінальний склад бетону, кг/м³: $\Pi=253$;
 $\Pi=637$; $\Pi=1300$; $B=185$ або 1:2,5:5,1 при $B/\Pi=0,73$.

Приклад 2. Розрахувати за допомогою номограм (10.19...10.22), що побудовані за відповідними експериментально-статистичними моделями, склад бетону з проектною міцністю $R_{cm}=20$ МПа з рухомістю бетонної суміші $OK=1 \dots 4$ см. Застосовується портландцемент з мінеральними добавками М400 ($НГ=27\%$, $c_u=3,1$ кг/л), кварцовий пісок ($B_n=9\%$, $c_n=2,6$

кг/л), гранітний щебінь ($B_{щ}=4\%$, $c_{щ}=2,65$ кг/л), суперпластифікатор С-3 у кількості 0,7% від маси цементу. Бетон пропарюється ($\tau=10$ год, $T=65^{\circ}\text{C}$). Необхідно забезпечити після пропарювання 70% проектної міцності.

За номограмою (рис. 10.20) встановлюємо, що необхідне (Π/V) для забезпечення 28-добової міцності $(\Pi/V)_1 = 1.4$.

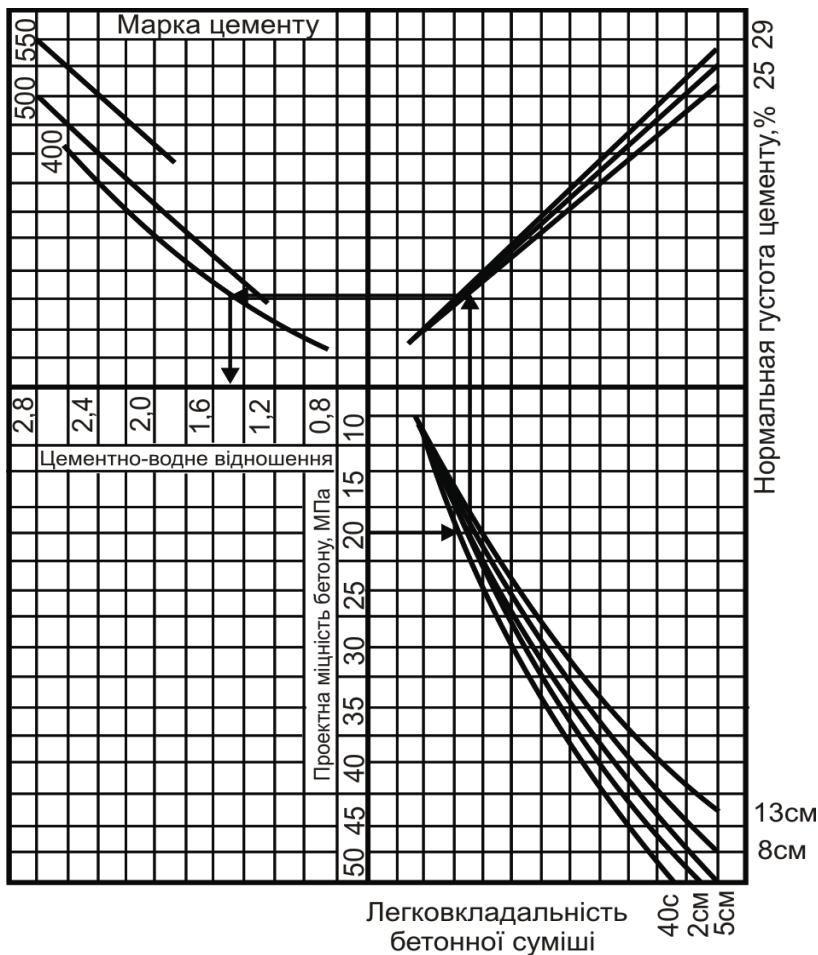


Рис. 10.20. Номограма для визначення цементно-водного відношення для бетону з необхідної проектної міцності

За номограмою (рис. 10.21) визначаємо Ц/В, необхідне для забезпечення 70% проектної міцності бетону після пропарювання, $(Ц/В)_2=2,1$. Оскільки $(Ц/В)_2 > (Ц/В)_1$ приймаємо його для подальших розрахунків.

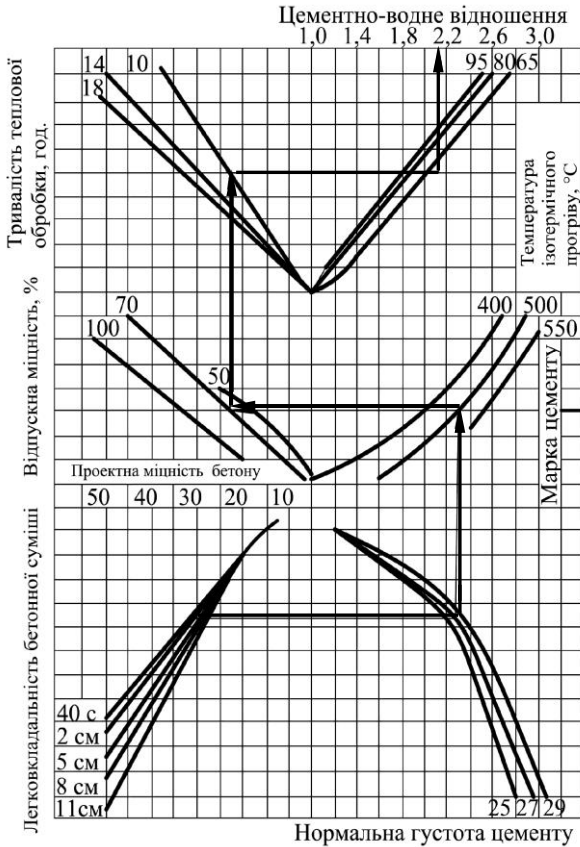


Рис. 10.21. Номограма визначення цементно-водного відношення бетону, що піддається тепловій обробці

Витрата води $В$ (рис. 10.22) становить 190 л/м^3 . З урахуванням поправочного коефіцієнта на застосування добавки суперпластифікатора (табл. 10.13) становить $В=190 \cdot 0,82=156 \text{ л/м}^3$.

Витрата цементу:

$$Ц = 156 \cdot 2,1 = 328 \text{ кг/м}^3.$$

Оптимальну частку піску (r) в суміші заповнювачів установлюємо за рис. 10.23:

$$r=0,36.$$

Таблиця 10.13

Значення поправочних коефіцієнтів до водовмісту бетонних сумішей при застосуванні пластифікуючих добавок

| Легкоукладальність суміші | | Цементно-водне відношення | | | | |
|---------------------------|---------------|---------------------------|------|------|------|------|
| Рухомість, см | Жорсткість, с | 1,40 | 1,80 | 2,20 | 2,60 | 3,0 |
| - | 30...50 | 0,96 | 0,95 | 0,94 | 0,93 | 0,92 |
| | | 0,88 | 0,85 | 0,83 | 0,81 | 0,80 |
| 1...4 | - | 0,93 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,91 |
| | | 0,86 | 0,84 | 0,82 | 0,80 | 0,79 |
| 5...9 | - | 0,91 | 0,91 | 0,90 | 0,90 | 0,89 |
| | | 0,82 | 0,80 | 0,79 | 0,78 | 0,77 |
| 10...15 | - | 0,90 | 0,89 | 0,88 | 0,87 | 0,87 |
| | | 0,80 | 0,78 | 0,77 | 0,76 | 0,75 |

Примітка. Над рисою наведені значення при застосуванні добавки ЛСТ у кількості 0,25% від маси цементу, під рисою - суперпластифікатор С-3 у кількості 0,7% від маси цементу.

Витрати піску і щебеню:

$$\begin{aligned}
 П &= \left(1000 - \frac{Ц}{\rho_{ц}} - \frac{B}{\rho_{с}} \right) \times r \times \rho_n = \\
 &= \left(1000 - \frac{328}{3,1} - \frac{156}{1} \right) \cdot 0,36 \cdot 2,6 = 691 \text{ кг/м}^3;
 \end{aligned}$$

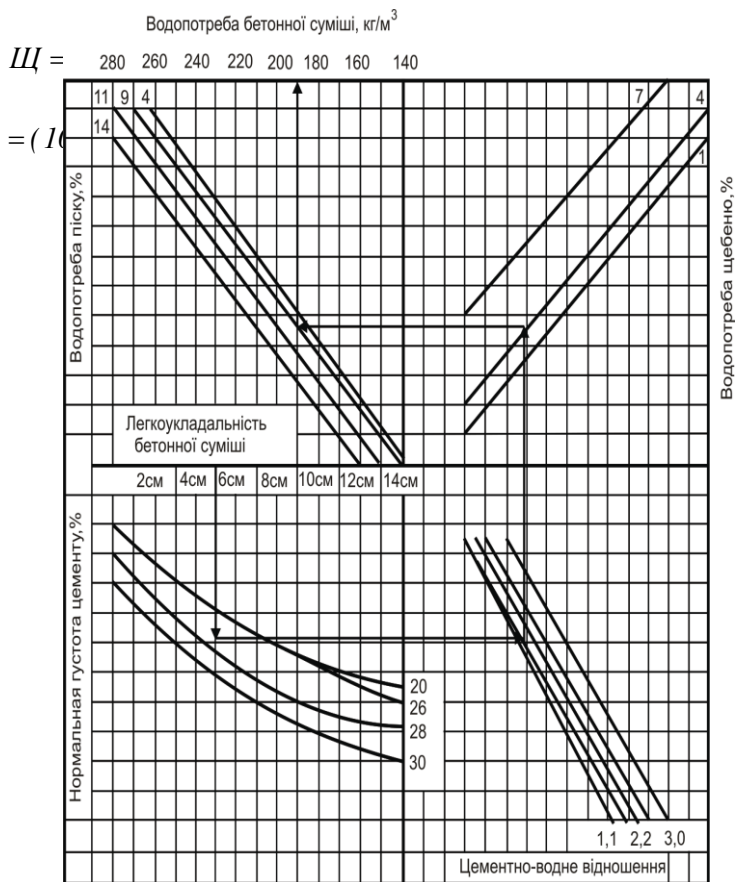


Рис. 10.22. Номограма визначення водопотреби бетонної суміші

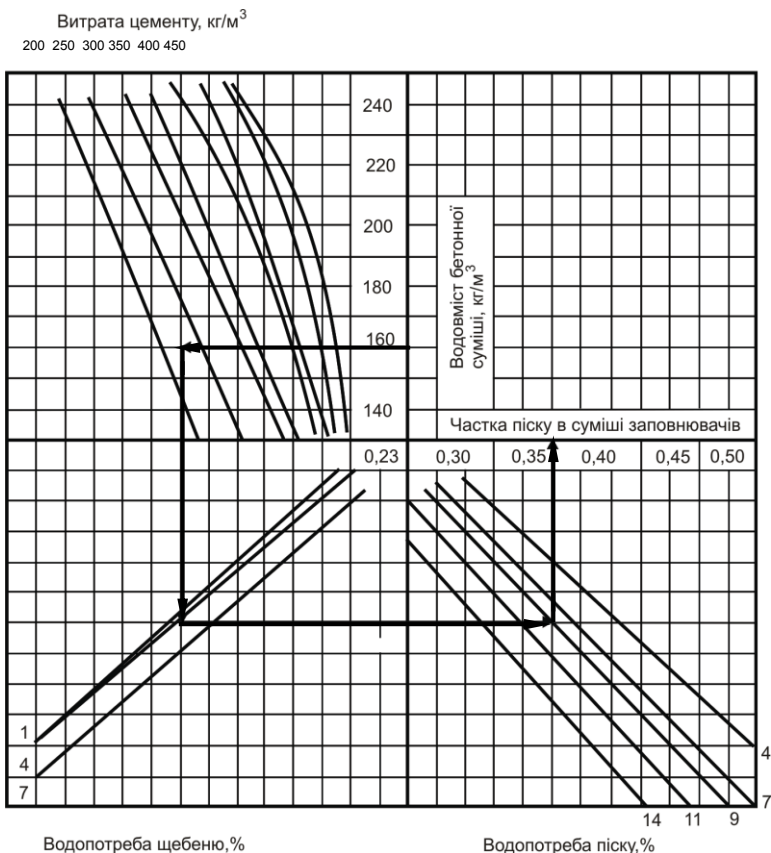


Рис. 10.23. Номограма визначення оптимальної частки піску

Приклад 3. Розрахувати за допомогою експериментально-статистичних моделей (табл. 10.14) склад золовмісного піщаного бетону з міцністю на стиск у 28 діб 10 МПа і міцністю зчеплення з основою не менше 0,2 МПа. Бетонна суміш має ОК=10 см. Золо-цементне відношення (З/Ц) – 0,4, добавки: суперпластифікатор (СП) – 0,25%, повітрявтягуюча ПАР (ПД) – 0,04% від маси цементу.

Таблиця 10.14

Математичні моделі для розрахунків складів піщаного бетону

| Вихідний параметр | Модель | Фактори |
|---|--|---|
| Міцність при стиску у віці 28 діб, МПа | $R_{cm,28} = 24,8 - 8,04x_1 + 1,207x_2 + 2,49x_3 - 2,03x_4 + 1,04x_1^2 - 0,458x_2^2 + 0,342x_3^2 - 2,71x_4^2 + 0,33x_1x_2 + 0,66x_1x_3 + 0,23x_2x_3 + 0,44x_2x_4 - 0,18x_3x_4 \quad (10.49)$ | $x_1 = (B/C - 0,8)/0,2$ $x_2 = (3/C - 0,35)/0,35$ $x_3 = (СП - 0,35)/0,35$ $x_4 = (ПД - 0,025)/0,025$ $x_5 = (B - 270)/30$ |
| Міцність зчеплення з основою, 28 діб, МПа | $R_{ad,28} = 0,639 - 0,028x_1 + 0,018x_2 + 0,057x_3 + 0,026x_4 - 0,0792x_1^2 - 0,074x_2^2 - 0,0542x_3^2 - 0,0542x_4^2 + 0,004x_1x_2 + 0,004x_1x_4 + 0,011x_2x_3 \quad (10.50)$ | B/C – водоцементне відношення; $3/C$ – золоцементне відношення; $СП$ – добавка суперпластифікатора, %; $ПД$ – повітрявтягуюча добавка; B – витрата води кг/м ³ |
| Рухомість бетонної суміші, см | $P = 9,73 + 0,62x_2 + 2,2x_3 + 1,08x_4 + 1,25x_5 + 0,37x_1^2 + 0,62x_2^2 + 0,37x_3^2 - 1,14x_4^2 + 0,37x_5^2 + 0,41x_1x_2 - 0,59x_1x_5 + 0,28x_3x_4 + 0,28x_3x_5 \quad (10.51)$ | |

1. Знайдемо з рівнянь $R_{cm,28}$ і $R_{ad,28}$ значення необхідного B/C . Приймаємо:

$$x_2 = \frac{0,4 - 0,35}{0,35} = 0,14;$$

$$x_3 = \frac{0,25 - 0,35}{0,35} = -0,28;$$

$$x_4 = \frac{0,04 - 0,025}{0,025} = 0,6.$$

Розв'язавши рівняння для $R_{cm,28}$ і $R_{ad,28}$ відносно x_1 та перейшовши від кодованих до натуральних значень факторів, отримаємо з умови міцності на стиск $(B/C)_1 = 1,07$, адгезійної міцності $(B/C)_2 = 1,03$. Остаточного приймаємо $B/C = 1,03$.

2. З моделі рухомості, прийнявши $OK=10$ см при

$x_1 = \frac{1,03-0,8}{0,2} = 1,15$; $x_2=0,14$; $x_3=-0,28$; $x_4=0,6$ знайдемо, що $x_5=-0,03$. Перейшовши до натурального значення, отримаємо $B=269$ кг/м³.

3. Витрата цементу:

$$Ц = B : (B / Ц) = 269 : 1,03 = 261, \text{ кг/м}^3.$$

4. Витрата золи:

$$З = 0,4Ц = 0,4 \times 261 = 104 \text{ кг/м}^3.$$

5. Витрата повітрявтягуючої добавки:

$$ПД = 0,0004Ц = 0,0004 \times 261 = 0,104 \text{ кг/м}^3.$$

Об'єм втягнутого повітря (знайдено експериментально) $V_n=6$ %

6. Витрата суперпластифікатора:

$$СП = 0,0025Ц = 0,0025 \times 261 = 0,653 \text{ кг/м}^3.$$

7. Витрата піску:

$$П = \left(1000 - \frac{Ц}{\rho_ц} - \frac{З}{\rho_з} - B - V_n \right) \rho_n.$$

При $\rho_ц=3,1$ г/см², $\rho_з=2,4$ г/см²:

$$П = \left(1000 - \frac{261}{3,1} - \frac{104}{2,4} - 269 - 60 \right) \times 2,65 = 1439 \text{ кг/м}^3.$$

Розрахунковий номінальний склад бетонної суміші (кг/м³):
 $Ц=269$; $З=104$; $П=1439$; $B=269$; $ПД=0,104$; $СП=0,653$.

11. МЕТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

У сучасній техніці, в тому числі у будівництві, найбільш широко застосовують *залізовуглецеві сплави – вуглецеві сталі* (до 2,14% С) і *чавуни* (більше 2,14% С) – так зв. чорні метали. Питома вага їх у загальному обсязі металевих конструкційних матеріалів становить 95...97%.

Металеві матеріали в будівництві застосовують переважно у вигляді різних прокатних виробів – листових, кутових, двотаврових і швелерних профілів (прокатних профілів), труб.

З прокатних профілів зводять несучі конструкції будівель і споруд, опори, мостові конструкції, резервуари і т. д.

Безперервно збільшується виробництво легких сталевих конструкцій з економічних профілів прокату і низьколегованих, високоміцних сталей.

До третини всього обсягу чорних металів, які витрачаються в будівництві, застосовується, як арматура (*арматурний прокат*) для залізобетонних конструкцій.

Розширюється в будівництві також застосування *легких сплавів з кольорових металів* і особливо алюмінію.

11.1. Структура металів і сплавів

Метали та сплави належать до полікристалічних тіл, що складаються з дрібних ($10^{-1}...10^{-5}$ см) різноорієнтованих кристалів, які називаються *кристалітами* або *зернами*.

Кристали, що входять до більшості металів, утворюють високосиметричні щільно упаковані кристалічні решітки. Найбільш поширеними для металів є об'ємно-центрована (ОЦК), гранецентрована (ГЦК) та гексагональна (ГП) кристалічні решітки, (див. рис. 2.2).

У металах з ГЦК та ГП решітками атоми утворюють металічні зв'язки (для таких зв'язків характерне існування позитивно заряджених атомів та електронів, що вільно переміщуються – “електронного газу”, (рис. 11.1), тому вони мають високу пластичність та електропровідність. У металах с ОЦК решіткою є частка ковалентних зв'язків, тому для них характерні більш високі твердість та температура плавлення.

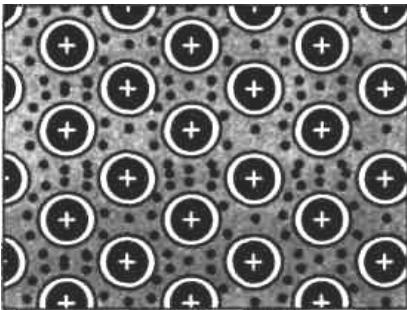


Рис. 11.1. Схема металічного зв'язку

При швидкому охолодженні можна отримати не кристалічний, а аморфний твердий стан металу, для якого характерний тільки ближній порядок у розташуванні атомів і структурними елементами, на відміну від кристалів, є атомні конфігурації, які можуть не мати просторової симетрії.

Для кристалічної структури металів характерні точкові, лінійні, поверхневі та об'ємні дефекти. До точкових дефектів належать *вакансії* – вільні вузли кристалічної решітки, міжвузлові та домішкові атоми (див. рис. 2.8).

Лінійні дефекти кристалічної решітки представлені *дислокаціями* и *дисклінаціями*. Перші характеризують певну зону зсуву (див. рис. 2.10), другі – поворот кристалічної решітки.

Поверхневі (двовірні) дефекти виникають на границях окремих кристалів. Найдрібніші кристали, що утворюють метали, орієнтовані по-різному, що викликає на їх границях дислокації різного виду. Тонкі шари поблизу поверхні кристалу містять також підвищену кількість точкових та лінійних дефектів.

До об'ємних дефектів належать скупчення вакансій, мікропорожнин, мікротріщин, часток сторонніх включень.

Наявність дефектів кристалічної структури металів суттєво впливає на їх властивості. Наприклад, домішкові атоми можуть підвищувати міцність, електроопір металів, викликати їх окрихчення та ін. Найзначніше на властивості металів впливають дислокації. Наявність, в основному, дислокацій у структурі заліза знижує його реальну міцність у порівнянні з теоретичною майже у 100 разів (від 1300 до 150 МПа). Відповідно до дислокаційної теорії зниження міцності реальних металів зумовлене рухом дислокацій під дією прикладеного напруження.

Кількість дислокацій вимірюється їх загальною протяжністю в одиниці об'єму – *густиною дислокацій* ρ . Густина дислокацій в деформованому металі складає $10^9 \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$, у відпаленому – $10^5 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$, у спеціально вирощених монокристалах – до $10^2 \dots 10^3 \text{ см}^{-2}$.

На рис. 11.2. показано вплив густини дислокацій на міцність металів. Точка *a* відповідає теоретичній міцності бездефектних кристалів. Міцність, близьку до теоретичної, мають ниткоподібні кристали або “вуса”, що мають товщину, яка вимірюється мікронами. Початок кривої *б* характеризує міцність відпалених чистих металів. Деформація, легування, термообробка збільшують кількість дефектів кристалічної будови, створюють різного типу перепони, що гальмують переміщення дислокацій, та підвищують міцність.

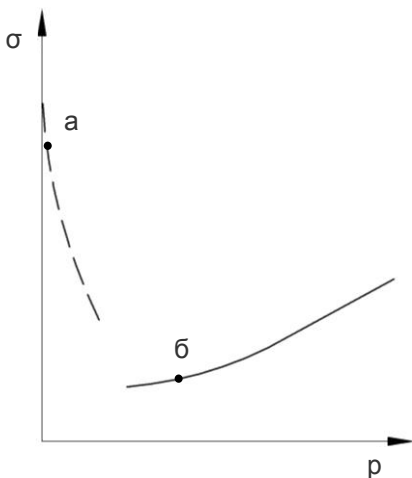


Рис. 11.2. Вплив густини дислокацій на міцність металу

Як показують експерименти та теоретичні розрахунки, напруження пластичної течії металів σ зростає пропорційно кореню квадратному з густини дислокацій (ρ):

$$\sigma = \sigma_0 + Agb\sqrt{\rho}, \quad (11.1)$$

де σ_0 – напруження, необхідне для переміщення дислокацій у кристалі;

A – константа;

G – модуль зсуву металу;

b – вектор Бюргерса (кількісна характеристика, що описує спотворення кристалічної

решітки навколо дислокації).

Просторові кристалічні решітки металів утворюються при їх переході з рідкого стану в твердий. Зі зниженням температури атоми групуються у первісні кристали – т.зв. центри кристалізації. Другою стадією кристалізації є ріст кристалів навколо центрів. З початком кристалізації падіння температури припиняється (рис. 11.3), що пояснюється виділенням теплоти у процесі групування атомів. Після затвердіння металу температура знову знижується.

Зі збільшенням швидкості утворення центрів кристалізації і зменшенням швидкості їх зростання зменшується розмір кристалів і утворюється більш дрібнозерниста структура металу, що позитивно позначається на його в'язкості і пластичності.

Величина зерен залежить від кількості домішок в розплавленому металі. Для отримання дрібних зерен в рідкий метал вводять спеціальні добавки. Такий технологічний процес називають *модифікуванням*. Часто роль модифікаторів грають добавки, що утворюють більш тугоплавкі сполуки, що кристалізуються в першу чергу (*модифікатори I роду*). Роль модифікаторів (*модифікатори II роду*) можуть виконувати також добавки, які розчиняються в рідкому металі і вибірково адсорбуються на кристалічних зародках.

Кожен метал кристалізується при певній температурі. Для багатьох металів характерна здатність при різних температурах існувати в різних кристалічних формах. Цю властивість називають *поліморфізмом (аллотропією)*. Наприклад, для заліза відомі чотири поліморфні модифікації α , β , γ і δ , з них практичне значення мають дві – α -Fe і γ -Fe.

При поліморфних перетвореннях відбувається перебудова кристалічної решітки (*перекристалізація*), що супроводжується при охолодженні виділенням теплоти, а при нагріванні її поглинанням. На кривих охолодження металів перехід розплаву у твердий стан і однієї поліморфної модифікації в іншу характеризується горизонтальною ділянкою (рис. 11.3).

В результаті поліморфних перетворень має місце стрибкоподібна зміна властивостей металів: теплоємності, теплопровідності, електричної провідності, міцності та ін.

Металеві сплави можна розглядати як системи, що складаються з ряду однорідних за складом, структурою та властивостями (гомогенних) частин або фаз, обмежених поверхнями розділу. Основними фазами сплавів можуть бути тверді розчини та хімічні сполуки.

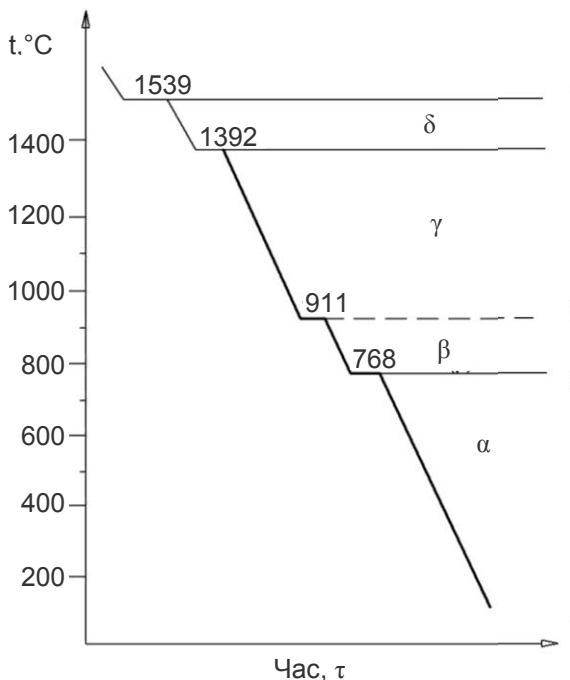


Рис. 11.3. Діаграма охолодження чистого заліза:
 δ , γ , β , α – модифікації заліза, стійкі у визначеному температурному інтервалі

Тверді розчини – це тверді фази, в яких один із компонентів (базовий метал-розчинник) зберігає свою кристалічну решітку і в ній розподіляються атоми інших компонентів. Їх концентрація може плавно змінюватися від нуля до певної величини, що називається границею розчинності. Залежно від характеру розміщення атомів другого компонента розрізняють тверді розчини заміщення та проникнення.

У *твердих розчинах заміщення* атоми другого компонента заміщують атоми у вузлах кристалічної решітки розчинника. Для необмеженої розчинності необхідне дотримання наступних умов: різниця атомних радіусів $\Delta R_{\text{ат}} \leq 10-15\%$, кристалічні структури компонентів повинні бути ізоморфними і їх фізико-хімічні властивості близькими.

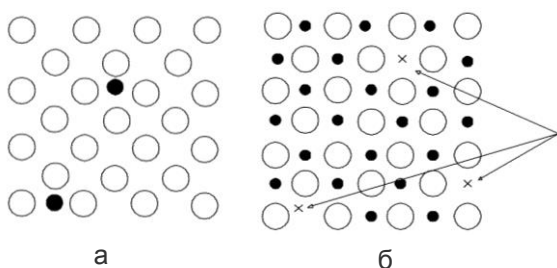


Рис. 11.4. Тверді розчини:
а – проникнення; б – віднімання
(х – недостаючі атоми)

В *твердих розчинах* проникнення атоми другого компонента знаходяться між вузлами решітки основного металу (рис. 11.4, а), це атоми відносно малих розмірів (вуглець, азот, кисень, водень).

Існують також *тверді розчини віднімання*, які утворюються на базі хімічних сполук або проміжних фаз, в решітці яких бракує певної кількості атомів якогось із компонентів (рис. 11.4, б).

Хімічні сполуки – це фази, що складаються з двох або більше компонентів і мають постійний стехіометричний склад і решітку, відмінну від решіток вихідних компонентів. Багато хімічних сполук, що утворюються в сплавах, на відміну від звичайних не підпорядковуються законам валентності і не мають постійного складу. Фазовий склад і структура сплавів залежить від їх хімічного складу, режимів і способів їх отримання і обробки.

При кристалізації металів і сплавів утворюється злиток, що має зазвичай дендритну (деревовидну) будову (рис. 11.5). Його структура в загальному випадку складається з трьох зон. І зона утворюється в результаті появи на стінках форми великої кількості дрібних, хаотично орієнтованих кристалів. Не всі вони здатні в подальшому рости, тому І зона називається *зоною заморожених кристалів*. Завдяки росту окремих кристалів, які орієнтовані по відношенню до напрямку відводу тепла, утворюється *ІІ зона – стовпчастих кристалів* або *зона транскристалізації*. За час формування І та ІІ зон центральна частина розплаву охолоджується нижче температури плавлення. Але оскільки відвід тепла тут утруднений, зароджуються кристали, які ростуть повільно, і утворюється *ІІІ зона – об'ємної кристалізації*. Чим більша

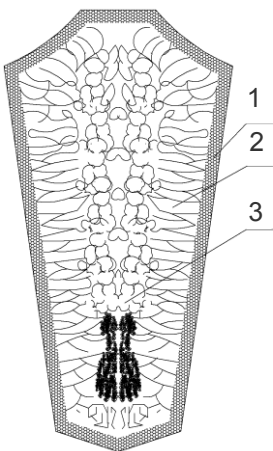


Рис. 11.5. Схема будови сталевих злитку:
1 – зона дрібних кристалів;
2 – зона стовпчастих кристалів; 3 – зона великих рівноосних кристалів

сплавів є залізо та вуглець. Чисте залізо має значну пластичність і відносно невисоку твердість та міцність. Температура його плавлення – 1539°C , густина – $7,83\text{ г/см}^3$. Залізо має поліморфні модифікації.

Вуглець зустрічається у природі у вигляді двох модифікацій – алмазу та графіту. *Графіт* має складну гексагональну кристалічну решітку. Він є м'яким матеріалом, але зі збільшенням температури міцність графіту значно зростає. Температура плавлення графіту 3500°C . З вуглецем залізо утворює хімічну сполуку цементит і тверді розчини проникнення.

Цементит – це карбід заліза Fe_3C . У ньому міститься 6,67% вуглецю (за масою). Має складну ромбічну кристалічну решітку. Характеризується дуже високою твердістю (HB 800), вкрай низькою пластичністю та крихкістю.

Феритом називається твердий розчин вуглецю в α -залізі. При кімнатній температурі у фериті міститься не більше 0,006% вуглецю. Завдяки настільки малому вмісту вуглецю властивості фериту співпадають з властивостями заліза (низька твердість і

швидкість охолодження, тим більша ширина II зони. З практичної точки зору, сприятливіша структура зони I, так як зони II та III роблять злиток більш крихким. Для покращення властивостей злитка використовують модифікування.

11.2. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів

Діаграма стану залізовуглецевих сплавів дає уявлення про будову основних конст-рукційних сплавів – сталей та чавунів.

Компоненти, фази та структурні складові сплавів заліза з вуглецем. Вихідними компонентами залізовуглецевих

висока пластичність). Твердий розчин вуглецю в δ -залізі, що існує при температурі 1392...1539° С, також називають феритом або високотемпературним феритом (δ -феритом). Він характеризується максимальною розчинністю вуглецю 0,1% при температурі 1499° С.

Аустеніт – це твердий розчин вуглецю в γ -залізі. Максимальний вміст вуглецю в аустеніті складає 2,14% (при температурі 1147° С). Аустеніт характеризується високою пластичністю та низькими міцністю та твердістю (НВ 220).

Перліт – це евтектоїдна суміш фериту з цементитом. Містить 0,8% вуглецю, утворюється з аустеніту при температурі 727° С. Перліт має пластинчасту будову; він складається з пластинок фериту та цементиту, що чергуються. Можлива і зерниста будова перліту, коли він складається із зерен цементиту, оточених феритом. Зернистий перліт значно пластичніший пластинчастого, має меншу твердість.

Ледебурит являє собою евтектичну суміш аустеніту з цементитом. Містить 4,3% вуглецю, утворюється з рідкого сплаву при температурі 1147° С. При температурі 727° С аустеніт, що входить до складу ледебуриту, перетворюється в перліт і нижче цієї температури, являє собою евтектичну суміш перліту з цементитом. Ледебурит має високу твердість (НВ 600...700) та крихкість.

Діаграма залізо-цементит. Практичне значення мають сплави заліза з вуглецем, що містять вуглецю до 6,67% (сталі та чавуни). Тому розглядають діаграму стану сплавів заліза з вуглецем тільки до цієї концентрації, тобто фактично розглядається діаграма залізо-цементит (Fe-Fe₃C), (рис. 11.6).

На горизонтальній осі діаграми вказано вміст вуглецю – від 0 до 6,67%. Ліва вертикальна вісь відповідає 100% вмісту заліза. На ній вказані значення температур плавлення заліза та його поліморфних перетворень. Права вертикальна вісь відповідає 100% вмісту цементиту.

Лінія ABCD діаграми є лінією *ліквідус*. При температурі ліквідуса починається кристалізація: на ділянці АВ – фериту, ВС – аустеніту та CD – первинного цементиту. Лінія ANJECF є лінією *солідуса* – кінця затвердіння розплаву.

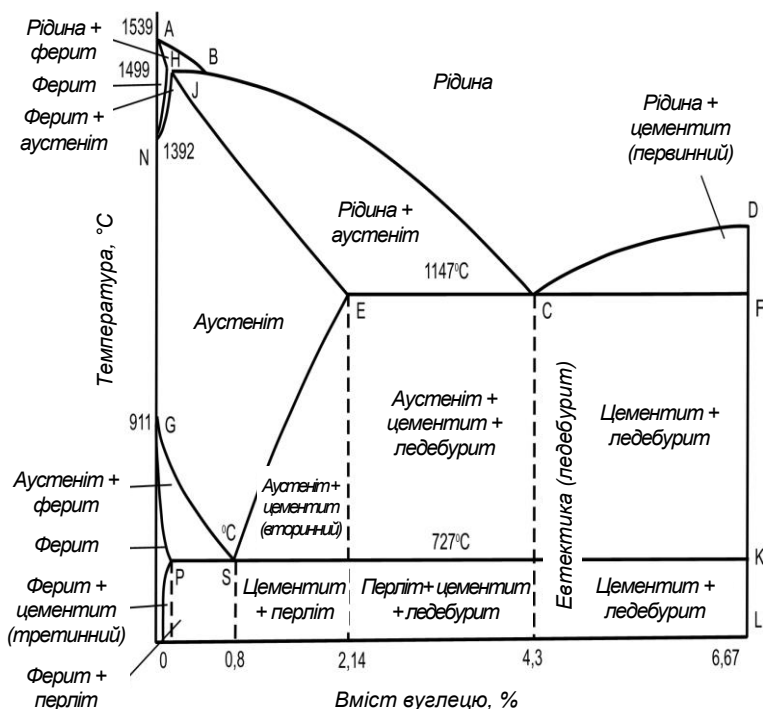


Рис. 11.6. Діаграма стану залізвуглецевих сплавів

Головна роль на діаграмі стану залізвуглецевих сплавів відводиться її лівій частині – сталям (C до 2,14%). У результаті кристалізації розплавів, відповідних складом сталей, утворюється аустеніт; при зниженні температури аустеніт зазнає перетворення, пов'язані зі зміною кристалічної решітки (перехід γ -заліза в α -залізо), та зі зменшенням розчинності вуглецю зі зниженням температури.

У точці S, що відповідає вмісту вуглецю 0,8%, при температурі 727° С аустеніт повністю розпадається, утворюється перліт. Сталь, що містить 0,8% вуглецю, називають *евтектоїдною*. Її структура складається з перліту (рис. 11.7). Сталь, що містить менше 0,8% вуглецю, називають *доевтектоїдною*, а сталь з вмістом більше 0,8% вуглецю – *заевтектоїдною*. У доевтектоїдній сталі при

повному охолодженні утворюється структура, що складається з рівномірно розподілених зерен перліту та фериту. У заевтектоїдній сталі при повільному охолодженні утворюється структура, що складається з перліту та вторинного цементиту. При цьому вторинний цементит розміщений у вигляді тонкої сітки по границях зерен.

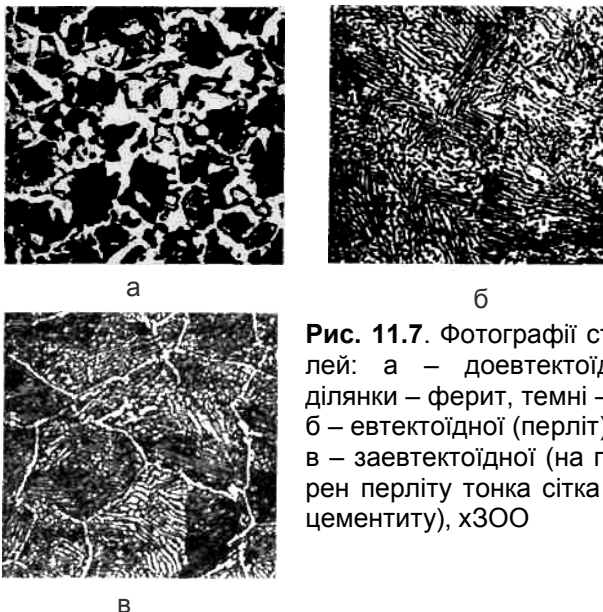


Рис. 11.7. Фотографії структур сталей: а – доевтектоїдної (світлі ділянки – ферит, темні – перліт); б – евтектоїдної (перліт); в – заевтектоїдної (на границях зерен перліту тонка сітка вторинного цементиту), $\times 300$

Сплав, що містить до 0,02% вуглецю, не містить перліту у структурі після завершення всіх перетворень. Такий сплав часто називають *технічним залізом*. Структура технічного заліза являє собою зерна фериту або ферит з невеликою кількістю третичного цементиту.

Лінія *GSE* діаграми називається лінією верхніх критичних точок або лінією початку перетворення аустеніту. Лінія *PSK* діаграми (температура 727°C) називається лінією нижніх критичних точок або лінією перлітного перетворення.

Розглянемо перетворення у чавунах. Точка С (4,3% вуглецю) являє собою евтектичну точку. Вона відповідає температурі 1147°C , при якій кристалізується сплав і виділяються кристали аустеніту та первинного цементиту, утворюючи евтектичну суміш – ледебурит.

Чавун, що містить 4,3% вуглецю, називається *евтектичним*. Чавуни, що містять менше 4,3% вуглецю, називають *доевтектичними*. У доевтектичному чавуні утворюється структура, що складається з ледебуриту, перліту та вторинного цементиту.

Чавуни, що містять більше 4,3% вуглецю, називають *заевтектичними*. Структура заевтектичних чавунів складається з ледебуриту, перліту та первинного цементиту.

Діаграма стану залізовуглецевих сплавів дозволяє установити температурні режими кристалізації сталей та чавунів, режими гарячої обробки тиском (ковки, прокатки, штамповки), режими термообробки та ін.

11.3. Вуглецеві та леговані сталі

Склад сталі. Сталь – залізовуглецевий сплав ($C < 2,14\%$), що включає ряд домішок, які впливають на її структуру і властивості. Залежно від хімічного складу сталі поділяють на вуглецеві і леговані. Вирішальний вплив на механічні властивості вуглецевих сталей має вміст вуглецю, легованих сталей – легуючі домішки.

Вуглець – найважливіший компонент стали. Зі збільшенням вмісту вуглецю прямо пропорційно зростає кількість цементиту – найбільш твердої і крихкої складової стали. Відповідно зменшуються пластичність і в'язкість, відносно подовження (рис. 11.8), ударна в'язкість і тріщиностійкість. До вмісту вуглецю 0,55...0,65% зростає межа витривалості, при більшому – знижується. Домішки марганцю і кремнію розкислюють сталь, тобто виводять оксиди металів і сприяють запобіганню крихкого руйнування сталі при гарячій пластичній деформації. При цьому марганець в кількості до 0,8% помітно підвищує міцність сталі, а кремній ($< 0,37\%$) – границю текучості.

Сірка, утворюючи сульфід заліза, сприяє при обробці сталі прокаткою або куванням (1000...1200° С) виникненню надривів і тріщин (*гарячеламкість*). Сірчисті включення знижують ударну в'язкість, і пластичність сталі, погіршують її зварюваність і корозійну стійкість. У звичайних вуглецевих сталях вміст сірки обмежують до 0,05%, в якісних – до 0,04%, у високоякісних до 0,015...0,025%. Разом з тим в т.зв. *автоматних сталях*, призначених

для обробки різанням на верстатах-автоматах вміст сірки для поліпшення оброблюваності сталі збільшують до 0,15...0,25%.

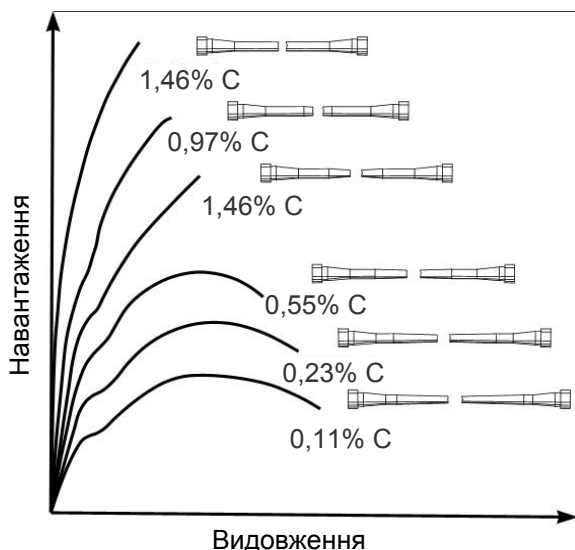


Рис. 11.8. Діаграма розтягу сталі з різним вмістом вуглецю

До шкідливих домішок відноситься також фосфор, який розчиняючись у фериті, хоча і збільшує границі міцності і пружності сплаву, але зменшує пластичність і в'язкість. Вміст фосфору допускається в сталі в кількості 0,025...0,045%.

У невеликих кількостях в сталі можуть бути присутніми газові домішки – кисень, азот, водень. Вони утворюють крихкі неметалеві включення у вигляді оксидів або знаходяться у вільному вигляді в тріщинах, раковинах і т.д. Особливо шкідливим є розчинений в сталі водень, який підвищує крихкість сталі та призводить до утворення т.зв. *флокенів* – найтонших тріщин, що різко погіршують всі її властивості.

Для отримання сталі з необхідною структурою і властивостями до її складу вводять легуючі елементи, які розподіляються в твердих розчинах і інших фазах, змінюючи міцність, в'язкість і пластичність сплавів, підвищуючи їх зносостійкість та ін. Найбільш часто для отримання легованих

сталей в її склад вводять нікель, хром, титан, марганець, молібден, алюміній, вольфрам.

Для більшості сучасних легованих сталей основною фазою є ферит, легований одним або декількома елементами. Легування фериту особливо марганцем і кремнієм збільшує його границю текучості. Для багатьох корозійностійких жароміцних і немагнітних сталей основною складовою є аустеніт. Легуючі елементи, розчиняючись в γ -залізі, підвищують міцність аустеніту як при нормальних, так і високих температурах. При підвищеному вмісті в сталі Ni або Mn аустеніт може існувати і при низьких температурах.

Вуглецеві сталі. Залежно від вмісту вуглецю сталі поділяють на низьковуглецеві (до 0,25% C), середньовуглецеві (0,25...0,6% C) і високовуглецеві (більше 0,6% C).

За призначенням сталі класифікуються на конструкційні, інструментальні і спеціального призначення. За способом виробництва розрізняють сталі, виплавлені в мартенівських і електропечах, а також в кисневих конверторах.

Вуглецеві сталі, повністю розкислені після виплавки, називають *спокійними (сп)*, розкислені частково – *напівспокійними (нс)* і нерозкиснені – *киплячими (кп)*. Спокійні сталі тверднуть без помітного виділення газів. У порівнянні з напівспокійними і кипячими сталями вони характеризуються кращими міцнісними властивостями, але меншим виходом металу при прокатці і більш високою вартістю.

Залежно від вмісту шкідливих домішок фосфору і сірки вуглецеві сталі поділяють на сталь звичайної якості та якісну. Сталь звичайної якості застосовується для виготовлення будівельних конструкцій, арматури, кріпильних деталей, листового прокату, труб, заклепок і т.д.

У сталях звичайної якості міститься не більше 0,05% S і 0,04% P. Їх виготовляють в мартенівських печах і кисневих конвертерах. При маркуванні сталей звичайної якості крім букв “Ст” вказують номер сталі, залежно від її хімічного складу і ступінь розкислення. З підвищенням умовного номера стали збільшується вміст вуглецю.

Хімічний склад для деяких вуглецевих сталей звичайної якості відповідно до норм ГОСТ 380-94 наведено в табл. 11.1.

Таблиця 11.1

Хімічний склад деяких вуглецевих сталей звичайної якості

| Марки сталі | Вміст елементів в % | | | | | | | |
|-------------|---------------------|--------------|----------------|--------|-------|----------------|--------|------|
| | вуглець | марганець | кремній | фосфор | сірка | хром не більше | нікель | мідь |
| БСт0 | не більше 0,23 | - | - | 0,07 | 0,06 | - | - | - |
| БСт1кп | 0,06... 0,12 | 0,25... 0,50 | не більше 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| БСт1сп | 0,06... 0,12 | 0,25... 0,50 | 0,12... 0,3 | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| БСтГ1пс | 0,06... 0,12 | 0,7... 1,1 | 0,15 max | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| БСт2сп | 0,09... 0,15 | 0,25... 0,5 | 0,12... 0,3 | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| БСт3кп | 0,14... 0,22 | 0,3... 0,6 | 0,07 max | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| БСт3сп | 0,14... 0,22 | 0,4... 0,65 | 0,12... 0,3 | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| БСт4сп | 0,18... 0,27 | 0,4... 0,7 | 0,12... 0,3 | 0,04 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |

Якісні вуглецеві сталі виплавляють в електропечах, кисневих конвертерах і мартенівських печах. До них пред'являють більш жорсткі вимоги по вмісту домішок. Вплив основних домішок на властивості вуглецевих сталей показано в табл. 11.2.

Якісні вуглецеві сталі маркують цифрами, що вказують вміст вуглецю в сотих частках відсотка. Їх постачають за хімічним складом і механічними властивостями (ГОСТ 1050-88). Вони повинні містити не більше 0,04% S і 0,035% P.

Хімічний склад і механічні властивості деяких марок якісних сталей наведено в табл. 11.3.

Таблиця 11.2

Вплив основних компонентів на деякі властивості сталі

| Компонент | Границя міцності при розтягуванні | Границя текучості | Відносне видовження | Твердість | Ударна в'язкість | Зварюваність | Холодноломкість | Червоноломкість | Корозійна стійкість |
|-----------|--------------------------------------|-------------------|------------------------|-----------|------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| Вуглець | ++ | + | - | ++ | - | - | 0 | 0 | 0 |
| Марганець | + | + | - | + | + | 0 | 0 | - | + |
| Кремній | + | + | - | + | -- | - | 0 | - | - |
| Нікель | + | + | 0 | + | + | 0 | 0 | 0 | + |
| Хром | + | + | 0 | + | + | 0 | 0 | 0+ | + |
| Мідь | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | ++ |
| Ванадій | + | + | - | + | 0 | + | 0 | -- | + |
| Молібден | + | + | - | + | 0 | + | 0 | - | + |
| Титан | + | + | 0 | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| Фосфор | ++ | + | -- | + | -- | - | ++ | 0 | + |
| Сірка | - | - | 0 | - | - | 0 | 0 | + | 0 |

Умовні позначення: «++» – сильно збільшує; «+» – збільшує; «--» – сильно зменшує; «-» – зменшує; 0 – не робить помітного впливу.

Леговані сталі. До легованих відносяться сталі, які містять легуючі домішки, тобто спеціально введені для поліпшення властивостей елементи – хром (Х), нікель (Н), молібден (М), вольфрам (В), кремній (С), марганець (Г), мідь (Д), фосфор (П), титан (Т), ванадій (Ф), бор (Р), кобальт (К), алюміній (Ю), ніобій (Б).

Марка легованої сталі характеризує її наближений хімічний склад: цифри до букв показують середній вміст вуглецю, збільшений в 100 разів; цифри після букв – вміст легуючої добавки у відсотках, наприклад, марка 09Г2СД розшифровується так: вуглецю 0,09%, марганцю до 2%, кремнію до 1%, міді до 1%.

При маркуванні інструментальних сталей спочатку ставиться цифра, що означає вміст вуглецю в десятих частках відсотка. Початкову цифру опускають, якщо вміст вуглецю більше 1%.

Наприклад, сталь 3Х2В8Ф містить 0,3...0,4% С; 0,2...2,7% Cr; 7,5...8,5% W; 0,2...0,5% V; сталь 5ХНМ – 0,5...0,55% С; 0,5...0,8% Cr; 1,4...1,8% Ni; 0,19...0,30% Mo; ХВГ – 0,9...1,05% С; 0,9...1,2% Cr; 1,2...1,6% W; 0,8...1,1% Mn.

Таблиця 11.3

Хімічний склад і механічні властивості якісних вуглецевих сталей

| Мар- ка сталі | Масова частка елементів, % не більше | | | | Механічні властивості не менше | | | |
|---------------------|---|-----------------|-----------------|------|---------------------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------|
| | С | Mn | Si | Cr | Грани ця теку- чості, МПа | Часовий опір розриву, МПа | Віднос- не видов- ження, % | Відонс- не звуже- ння |
| 08 | 0,05... 0,65 | 0,35... 0,65 | 0,17... 0,37 | 0,10 | 196 | 320 | 33 | 60 |
| 10 | 0,07... 0,14 | 0,35... 0,65 | 0,17... 0,37 | 0,15 | 205 | 330 | 31 | 55 |
| 15 | 0,12... 0,19 | 0,35... 0,65 | 0,17... 0,37 | 0,25 | 225 | 370 | 27 | 55 |
| 20 | 0,17... 0,24 | 0,35... 0,65 | 0,17... 0,37 | 0,25 | 245 | 410 | 25 | 55 |
| 30 | 0,27... 0,35 | 0,50... 0,80 | 0,17... 0,37 | 0,5 | 295 | 490 | 21 | 50 |
| 40 | 0,37... 0,45 | 0,50... 0,80 | 0,17... 0,37 | 0,25 | 335 | 570 | 19 | 45 |
| 50 | 0,47... 0,55 | 0,50... 0,80 | 0,17... 0,37 | 0,25 | 375 | 630 | 14 | 40 |
| 60 | 0,57... 0,65 | 0,50... 0,80 | 0,17... 0,37 | 0,25 | 400 | 680 | 12 | 35 |

Деякі групи сталей мають додаткові позначення. Наприклад, марки автоматних сталей починаються з літери “А”, підшипникових – “Ш”, електротехнічних – “Е”.

Залежно від вмісту легуючих добавок розрізняють *низьколеговані* (до 2,5%), *середньолеговані* (2,5...10) і *високолеговані* (більше 10%) сталі. Введення легуючих елементів змінює механічні, фізичні та хімічні властивості сталі. Наприклад, введення хрому сприяє підвищенню міцності і зносостійкості, а марганцю –

твердості, міцності, зварюваності, кремнію – твердості, пружності, міді – корозійної стійкості. Більшість легованих сталей набуває потрібні фізико-механічні властивості тільки після термічної обробки.

За призначенням леговані сталі поділяють на конструкційні, інструментальні, сталі зі спеціальними фізико-механічними властивостями. Склад і призначення деяких видів легованих сталей наведені в табл. 11.4.

Таблиця 11.4

Характеристика конструкційних легованих сталей

| Марка сталі | Призначення | Ступінь легування | Вміст елементів | | | | |
|--------------------|----------------------|-------------------|-----------------|------|------|------|--------|
| | | | C | V | Cr | Mo | Інші |
| 09Г2 | Будівельна | Низьколегована | 0,09 | - | - | - | 1,6Mn |
| 15ГФ | Машинобудівельна | Середньолегована | 0,15 | 0,05 | - | - | 1,0Mn |
| 30ХРА | | | 0,3 | - | 0,15 | - | 0,003B |
| 40ХФА | | | 0,4 | 0,15 | 1,0 | - | - |
| 18Х2Н4МА | | | 0,18 | - | 1,5 | 0,35 | 4,2Ni |
| 38Х2МЮА | | | 0,38 | - | 1,5 | 0,20 | 0,9Al |
| 0,8Ф _{кп} | Для глибокої витяжки | Низьколегована | ≤0,08 | 0,03 | - | - | - |
| 0,8Ю | | | ≤0,08 | - | - | - | 0,05Al |
| 55С2 | Ресорнопружинна | | 0,55 | - | - | - | 1,7Si |
| 50ХФА | | | 0,50 | 0,15 | 1,0 | - | - |

Для низьколегованих конструкційних сталей в залежності від гарантованих характеристик встановлені категорії.

Вибираючи марки сталі і категорії їх поставки, враховують ступінь відповідальності і умови експлуатації сталевих конструкцій. У найважчих умовах працюють зварні конструкції при низьких від'ємних температурах, а також під дією динамічних вібраційних або рухомих навантажень.

До легованих сталей з особливими фізичними та хімічними властивостями відносяться жаростійкі, жароміцні, корозійностійкі, зносостійкі і магнітні сталі.

Будівельні сталі. Будівельні сталі входять в групу конструкційних сталей, призначених для виготовлення

конструкційних елементів і мають високу міцність і пластичність, достатній опір ударним навантаженням, в'язкість. У ряді випадків для конструкційних сталей необхідні достатня корозійна стійкість, втомлювальна міцність, зносостійкість, стійкість до крихкого руйнування. Крім відповідних механічних властивостей, конструкційні сталі повинні мати і необхідні технологічні властивості – здатність зварюватися, оброблятися тиском і різанням. До групи конструкційних входять також автоматні, пружинно-ресорні, підшипникові, зносостійкі, жароміцні, жаростійкі і деякі інші види сталей.

Будівельні сталі застосовують для виготовлення металевих конструкцій і споруд, трубопроводів, армування залізобетону. До них відносяться ряд марок вуглецевих сталей звичайної якості і низьколегованих. Будівельна сталь постачається у вигляді листів, різних видів арматурного (рис. 11.9), фасонного і широкосмугового прокату, гнутих профілів та ін.

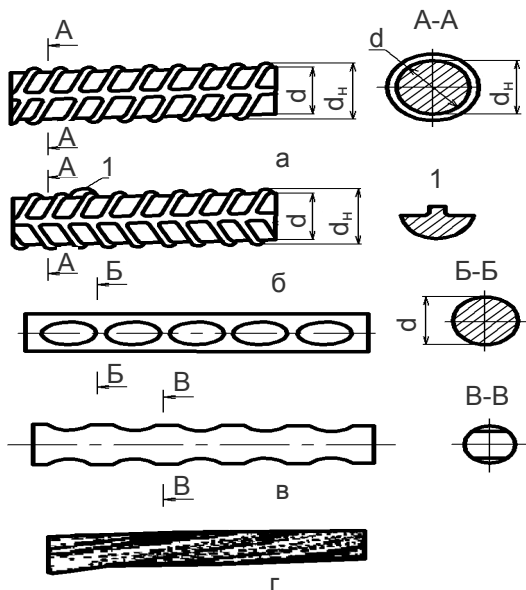


Рис. 11.9. Арматурна сталь: а – клас А300; б – клас А-400; в – дріт періодичного профілю; г – семидротяне арматурне пасмо

Вибір сталей для будівельних конструкцій базується в основному на оцінці чотирьох основних характеристик: границі текучості σ_t , границі міцності на розрив σ_b (тимчасового опору), відносного подовження δ і ударної в'язкості при мінусовій температурі.

Для кожного класу будівельної сталі нормується хімічний склад (табл. 11.5). Для фасонного, листового і широкополосного універсального прокату нормуються також механічні властивості.

Таблиця 11.5

Хімічний склад будівельних сталей (%)

| Найменування сталі | Вміст окремих елементів, %, не більше | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|---------|-----------|-------|-------|-----|-----|-----|-----------|
| | C | Mn | Si | S | P | Cr | Ni | Cu | V |
| С 235 | 0,22 | 0,60 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | - |
| С 245 | 0,22 | 0,65 | 0,05-0,15 | 0,05 | 0,04 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | - |
| С 255 | 0,22 | 0,65 | 0,15-0,30 | 0,05 | 0,04 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | - |
| С 345 | 0,12 | 1,3-1,7 | 0,8 | 0,04 | 0,035 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | - |
| С 390 | 0,18 | 1,2-1,6 | 0,6 | 0,04 | 0,035 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,07-0,12 |
| С 440 | 0,20 | 1,3-1,7 | 0,6 | 0,04 | 0,035 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,08-0,14 |
| С 540 | 0,15 | 1,3-1,7 | 0,4-0,7 | 0,035 | 0,035 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,07-0,15 |

Найважливішою технологічною характеристикою будівельних сталей є хороша *зварюваність* – здатність сталі зварюватись без утворення тріщин і створювати зварене з'єднання, яке за якістю не відрізняється від властивостей основного металу. Можливість утворення тріщин у звареному шві залежить від інтервалу кристалізації металу, який в значній мірі визначається вмістом вуглецю. Зі збільшенням інтервалу кристалізації зростає небезпека появи гарячих тріщин у звареному шві. У зварювальних сталях з підвищеним вмістом вуглецю, в зв'язку з процесом розпаду аустеніту при охолодженні, супроводжуваному об'ємними змінами, можливо також утворення холодних тріщин. У зв'язку з небезпекою утворення тріщин при зварюванні в сталях, що використовуються для виготовлення будівельних конструкцій, вміст вуглецю не перевищує 0,25%.

Показником зварюваності сталі, є *вуглецевий еквівалент* ($C_e, \%$):

$$C_e = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Si}{24} + \frac{Cr}{5} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cu}{13} + \frac{V}{14} + \frac{P}{2}, \quad (11.2)$$

де Mn , Si , Cr , Ni , Cu , V , P – вміст в сталі відповідних хімічних елементів в % за масою.

Вуглецевий еквівалент будівельних сталей не повинен перевищувати 0,45...0,48. Без обмежень зварюються сталі з $C_e \leq 0,25$.

Важливим показником, що характеризує експлуатаційну надійність будівельних сталей, є також температура їх переходу з в'язкого стану в крихкий (*поріг холодоламкості*). Переходу в холодоламкий стан сталі сприяє вуглець і фосфор, що міститься в ній. При цьому шкідливий вплив фосфору проявляється тим помітніше, чим вищий вміст вуглецю в сталі.

Поріг холодоламкості сталей зростає зі збільшенням їх міцності. Холодоламкість сталі особливо проявляється при дії динамічних навантажень. Схильність до крихкого руйнування металів збільшується при збільшенні швидкості їх деформації. Йому сприяють всі фактори, що ведуть до збільшення концентрації і розвитку напружень у виробках і конструкціях.

Будівельні сталі поділяють на сталі без гарантованої холодоламкості до -40°C і сталі для металоконструкцій, що експлуатуються при температурах нижче -40°C (сталі "північного" виконання). Найбільший ефект підвищення холодоламкості досягається при використанні термомеханічно зміцненого прокату.

11.4. Термічна обробка сталі

Зміна структури і властивостей сталі досягається шляхом нагрівання до необхідної температури, витримки та охолодження із заданою швидкістю до певної температури. Перші відомості про застосування деяких видів термічної обробки металів відносяться до кінця III-го тисячоліття до н.е. (загартовані сталеві мечі, знайдені в індійських гробницях). Наукові основи термічної обробки металів заклав (1868 р.) російський металург Д.К. Чернов.

При термічній обробці сталі майже всі операції пов'язані з нагріванням до температури, при якій вона повністю або частково набуває структури аустеніту. При повільному охолодженні аустеніт переходить у перліт і утворюються структури ферит+перліт або перліт+цементит. Перліт має розмір зерен більше 10^{-6} м. При

швидкому охолодженні утворюються *сорбіт* – суміш цементиту з феритом та *троостит* – високодисперсна суміш цементиту з феритом. Розмір зерен сорбіту $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м, трооститу – $10^{-9} \dots 10^{-10}$ м (рис. 11.10). При різкому охолодженні сталі утворюється перенасичений розчин вуглецю в α -Fe – *мартенсит*, що виділяється у вигляді тонких голчастих утворень (рис. 11.11) і утворює найбільш тверду і крихку структуру сталі. Мартенсит – термодинамічно нестійка фаза, яка при нагріванні переходить у більш стійкі структури – троостит, сорбіт і перліт.

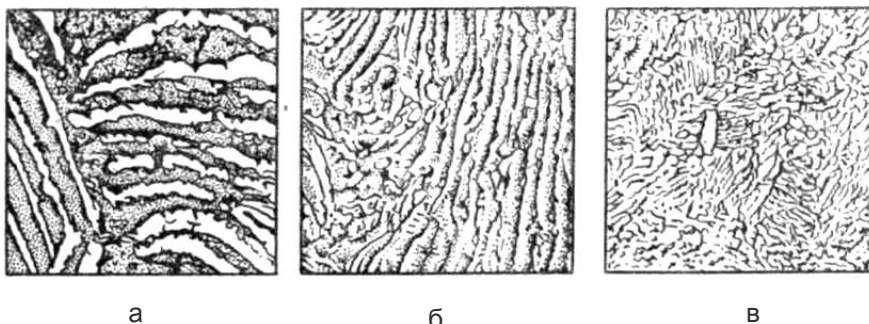


Рис. 11.10. Мікроструктура перліту (а), сорбіту (б), трооститу (в)

Термічну обробку сталі проводять в тих випадках, коли необхідно підвищити її міцність, твердість, зносостійкість чи пружність або, навпаки, зробити більш м'якою, такою, що легше піддається механічній обробці.



Рис. 11.11. Мікроструктура мартенситу

Процеси термічної обробки поділяють на власне термічну обробку під впливом тільки теплоти – загартування, відпал, відпуск, старіння, термомеханічну обробку під комбінованим впливом теплоти і пластичного деформування; хіміко-термічну обробку при поєднанні впливу теплоти і зміни хімічного складу металу.

Загартування металів полягає в нагріванні їх до температури вище критичних точок, тобто точок на діаграмі стану, при яких якісно змінюється фазовий стан сплавів,

подальшій витримці і швидкому охолодженні. При загартуванні вуглецевих і низьколегованих сталей зазвичай переслідується мета отримати голчасту структуру мартенситу.

При охолодженні у воді аустеніт зберігається до температури приблизно 200° С і потім миттєво перетворюється в мартенсит.

При загартуванні сталь з вихідною структурою перліт+ферит нагрівається до аустенітного стану і при охолодженні зі швидкістю більше критичної отримується мартенсит. Такий вид термічної обробки називається *повним загартуванням*.

Заевтектоїдні сталі нагрівають для загартування на 50...70° С вище температури лінії PSK на діаграмі рис. 11.6. Після загартування у структурі заевтектоїдних сталей утворюється мартенсит з цементитом і залишається невелика кількість залишкового аустеніту. Усі заевтектоїдні сталі піддають *неповному загартуванню*.

Час нагріву деталей залежить від конструкції нагрівальних пристроїв. При нагріванні в електричних печах він становить 0,8...1 хв на 1 мм перерізу, у соляній ванні в два рази, а в розплавленому свинці в три-чотири рази вище. Час витримки вибирають з урахуванням необхідності повного прогріву деталей і завершення всіх фазових перетворень.

Як охолоджуючі середовища загартовування для вуглецевих сталей застосовують воду і різні водні розчини, а для легованих сталей використовують масла і повітря.

Оптимальний спосіб загартування і вибір режиму охолодження вибирають залежно від складу сталі, форми і розмірів деталей. Чим більше вуглецю в сталі, тим більші об'ємні зміни і при більш низькій температурі відбувається перетворення аустеніту в мартенсит.

Здатність сталі набувати високу твердість у результаті загартування називають *загартовуваністю*. Зі збільшенням вмісту вуглецю загартовуваність сталі зростає.

При необхідності забезпечення високої твердості і підвищеної зносостійкості поверхневих шарів сталевих виробів при збереженні в'язкої серцевини застосовують *поверхнєве загартування*. Зазвичай поверхневому загартуванню піддають сталі з вмістом вуглецю більше 0,3%. При такому виді загартування поверхневі шари металу нагріваються значно вище температури лінії GSE (рис. 11.6), однак

це не призводить до перегрівання, враховуючи високу швидкість нагрівання.

Найбільш поширеними методами поверхневого загартування є нагрів киснево-ацетиленовим полум'ям або газовим пальником, нагрів у водному електроліті при пропусканні електричного струму, контактний нагрів електрострумом, індукційний нагрів струмами високої частоти.

Останніми роками розширюється поверхнева термічна обробка виробів за допомогою оптичних квантових генераторів (лазерів). У порівнянні з іншими видами нагрівання *лазерний нагрів* має низку переваг: можливість обробки важкодоступних місць та поверхонь деталей складної конфігурації; відсутність викривлення і деформації деталей; можливість передачі енергії променя на великі відстані і обробки деталей, виготовлених з будь-яких металевих матеріалів (чавунів і сталей, кольорових і твердих сплавів, порошкових металів), високу швидкість процесу та ін. Застосування сучасних лазерних установок забезпечує повну механізацію та автоматизацію процесу термічної обробки.

Для усунення внутрішніх напружень, що виникають при загартуванні сплавів, і досягнення найкращого поєднання міцності і пластичності їх піддають завершальній операції термічної обробки – *відпусканню*. Розрізняють низьке, середнє та високе відпускання. Температура нагріву при низькому відпусканні становить зазвичай 150...200° С, при високому може досягати 600...650° С. При відпусканні сталі відбувається перехід мартенситу у більш стійкі структури (табл. 11.6).

Таблиця 11.6

Приклади застосування відпускання

| Сталь | Вид відпускання | Температура нагріву, ° С | Твердість, НВ | Структура після відпускання |
|--------------------|-----------------|--------------------------|---------------|-----------------------------|
| Високо вуглецева | низьке | 150...200 | 600 | відпущений мартенсит |
| | | 200...230 | 580 | голчастий троостит |
| Середньо вуглецева | середнє | 350...450 | 320...425 | троостит |
| | | 450...500 | 370...400 | троостит та сорбіт |
| | високе | 600...650 | 230...280 | сорбіт |

Відпускання застосовують для сплавів, в яких при загартуванні відбуваються поліморфні перетворення. Якщо такі перетворення не відбуваються, замість відпускання, застосовують *старіння* – термічну обробку, при якій відбувається розпад перенасиченого твердого розчину і, як наслідок, зміна властивостей загартованих сплавів. Розрізняють старіння природне, штучне і після пластичної деформації. Природне старіння відбувається після витримки сталі при нормальній температурі, штучне в процесі витримки при підвищених температурах, що прискорюють процеси розпаду твердого розчину. Прискорення процесів старіння досягається також при пластичній деформації загартованого сплаву. Після старіння підвищується міцність і знижується пластичність сталей. Старіння є основним способом зміцнення алюмінієвих і мідних, а також багатьох жароміцних сплавів.

При необхідності зменшення твердості, підвищення пластичності і в'язкості металів, їх оброблюваності застосовують операцію *відпалу*. Характерною особливістю відпалу є повільне охолодження, що досягається, наприклад, під шаром піску, золи, шлаку та ін. При відпалі сталей після попереднього нагрівання утворюється аустенітова структура, яка при повільному охолодженні переходить у рівноважну відповідно до діаграми стану.

Для досягнення дрібнозернистої однорідної структури з дещо меншою пластичністю, але з більш високою твердістю, ніж після відпалу, здійснюють *нормалізацію* сплавів, відмінною рисою якої є охолодження на повітрі. Нормалізація є більш простим видом обробки, ніж відпал. Ця операція підвищує твердість і дозволяє отримати більш чисту поверхню сталі при різанні.

Термомеханічна обробка металів включає нагрів, пластичне деформування і охолодження металу, суміщені в єдиній технологічній схемі. Сутність суміщеного процесу полягає в тому, що заготовки відразу після закінчення гарячої обробки тиском (кування, прокату) загартовують. При цьому не проводиться спеціального нагріву заготовок, а використовується залишкова теплота після гарячого деформування. В результаті економиться паливо для нагрівання під загартування, зменшується потреба у нагрівних печах, скорочується час виготовлення деталей і суттєво поліпшуються механічні властивості.

Перевагою термомеханічної обробки є незначне зниження пластичності сталі при значному збільшенні її міцності.

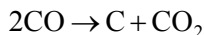
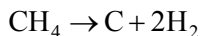
Розрізняють високотемпературну (ВТМО) і низькотемпературну (НТМО) термомеханічну обробку. При ВТМО сталь нагрівають до температури аустенітного стану, при цій температурі здійснюють її деформацію, а потім піддають загартуванню. При НТМО сталь нагрівають до аустенітного стану, витримують, а потім охолоджують до $400\ldots 600^{\circ}\text{C}$ і при цій температурі здійснюють обробку тиском і загартування. Низькотемпературна термомеханічна обробка дає більш високе зміцнення, але не знижує крихкість сталі і вимагає більш високого ступеня деформації.

Підвищення міцності сталі при термомеханічній обробці пояснюється тим, що у результаті деформації аустеніту відбувається дроблення його зерен у 2...4 рази порівняно з загартуванням і збільшується густина дислокацій.

Хіміко-термічна обробка металів полягає у насиченні поверхні виробів вуглецем, азотом, алюмінієм та іншими елементами. Цьому виду обробки піддають, наприклад, вироби, призначені для роботи на стирання у поєднанні з ударними навантаженнями, тобто в тих випадках, коли вони повинні характеризуватися високою твердістю поверхневих шарів при досить в'язкій серцевині. За допомогою хіміко-термічної обробки можна впливати також на міцність при втомлюванні, підвищувати опір поверхні металу впливу зовнішніх агресивних середовищ та ін. Найчастіше застосовують *цементацію* – насичення сталі вуглецем. Поверхневий шар низьковуглецевих сталей при цементації науглецьовується до $0,8\ldots 1,1\%$ C і піддається термічній обробці, у результаті якої набуває структури мартенситу.

Для цементації зазвичай використовують низьковуглецеві ($0,1\ldots 0,8\%$ C), частіше леговані сталі. Вибір таких сталей необхідний для того, щоб серцевина виробів, яка не насичується вуглецем при цементації, зберігала високу в'язкість після загартування. Найбільш поширена цементація сталі у середовищі природного газу, що містить $92\ldots 96\%$ метану (CH_4) і деяку кількість оксиду вуглецю (CO).

У процесі цементації відбуваються реакції:



Утворений атомарний вуглець поглинається поверхнею сталевих виробів. Цей процес активізується при нагріванні сталі до утворення аустенітної структури.

Для цементації сталі крім природного газу використовують штучну суміш газів пропану (C_3H_8) і бутану (C_4H_{10}), розплави сумішей солей (Na_2CO_3 , NaCl , SiC), а також суміш деревного вугілля з карбонатами натрію або барію. В останньому випадку вироби зазвичай поміщують у сталеві ящики, засипають цементаційною сумішшю і нагрівають до $900\ldots 950^\circ \text{C}$. Кисень повітря при нагріванні з вугіллям утворює оксид вуглецю, який при наявності заліза дисоціює з утворенням вуглецю.

Крім цементації, для підвищення твердості і корозійної стійкості сталевих виробів застосовують азотування, ціанування і насичення поверхневих шарів металу хромом, алюмінієм, цинком та іншими елементами. Ці процеси здійснюють у середовищах, в яких утворюються або містяться відповідні речовини, які насичують поверхневий шар металу.

При *азотуванні* вироби кладуть в піч, де при нагріванні розкладається аміак з виділенням атомарного азоту, що утворює з металами нітриди. Підвищена твердість азотованого шару сталі зберігається при нагріванні до 500°C , в той час як цементованого лише до 200°C .

При *ціануванні* поверхневий шар сталі насичують одночасно вуглецем і азотом при температурі $820\ldots 950^\circ \text{C}$ в розплавлених солях, що містять групу NaCN . Цей процес порівняно з цементацією вимагає меншого часу і забезпечує отримання при значно менших деформаціях і з високим опором зносу і корозії сталевих деталей складної форми. Застосування ціанування стримується отруйністю ціаністих солей.

Процес дифузійного насичення поверхневих шарів сталі різними металами, називають *дифузійною металізацією*. Дифузія металів у залізовуглецевих сплавах відбувається значно повільніше і на меншу глибину, ніж газів. Поверхнєве насичення сталі металом проводиться при температурах $900\ldots 1200^\circ \text{C}$. До основних різновидів дифузійної металізації належать *алюмування* і *хромування* –

процеси насичення поверхні сталі відповідно алюмінієм і хромом. У промисловості впроваджені також процеси *титанування* (насичення титаном) та *цинкування* (насичення цинком).

11.5. Чавуни

Чавуни – залізовуглецеві сплави з вмістом вуглецю більше 2,14%.

Виробництво чавуну засноване на *доменному процесі*, що включає три стадії: відновлення заліза з оксидів, що містяться в руді, науглецьовування заліза і шлакоутворення. Сировинними матеріалами для отримання чавуну є залізні руди, флюси і кокс.

Залежно від складу і структури чавуни підрозділяють на дві основні групи: сірі і білі (рис. 11.12).

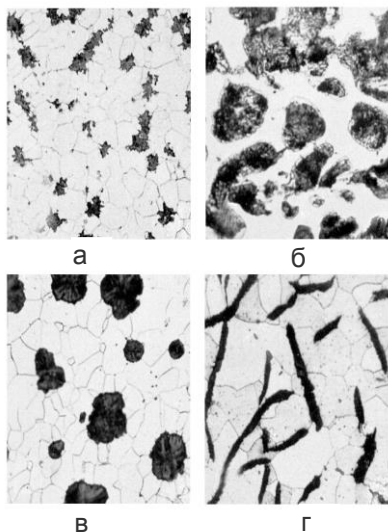


Рис. 11.12. Структури чавунів: а — ковкий чавун з включеннями графіту; б — білий чавун; в — сірий чавун з кулевидним графітом; г — сірий чавун з пластинками графіту

У *сірих чавунах* вуглець знаходиться, в основному, у вигляді графіту, у *білих* — цементиту Fe_3C . Для перших характерний злам темно-сірого, для других матово-білого кольору. У так званому *половинчастому чавуні* частина вуглецю знаходиться у вигляді графіту, а частина у вигляді карбиду заліза (цементиту).

Сірі чавуни залежно від вмісту вуглецю поділяють на доевтектичні ($\text{C}=2,14\ldots 4,3\%$), евтектичні (4,3%) і заевтектичні (4,3...6,7%). Найширше застосовують доевтектичні чавуни. Склад сплаву впливає на його структуру і властивості. У звичайному сірому чавуні графіт знаходиться у формі пластинок. Чим вищий вміст у чавуні

вуглецю, тим більше утворюється графіту і тим нижчі його механічні властивості.

Сірий чавун має гарні ливарні властивості на відміну від білого, що має дуже високу твердість і крихкість. З сірого чавуну для будівельних цілей виготовляють сантехнічне обладнання, труби, плити для підлог, тьюбінги для тунелів і інші вироби. Маркують сірий чавун літерами С – сірий і Ч — чавун. Після букв слідують цифри, які вказують середню границю міцності при розтягуванні ($\text{МПа} \times 10^{-1}$), наприклад СЧ20 (границя міцності при розтягу 200 МПа). Хімічний склад і основні властивості сірих чавунів наведені в табл. 11.7.

Таблиця 11.7

Хімічний склад (%) та властивості сірих чавунів

| Марка чавуну | σ , МПа, не менше | Твердість НВ, не більше | C | Si | Mn | P | S |
|--------------|--------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| | | | | | | не більше | |
| СЧ 10 | 100 | 190 | 3,5...3,7 | 2,2...2,6 | 0,5...0,8 | 0,3 | 0,15 |
| СЧ 15 | 150 | 210 | 3,5...3,7 | 2,0...2,4 | 0,5...0,8 | 0,2 | 0,15 |
| СЧ 20 | 200 | 230 | 3,3...3,5 | 1,4...2,4 | 0,7...1,0 | 0,2 | 0,15 |
| СЧ 25 | 250 | 245 | 3,2...3,4 | 1,4...2,4 | 0,7...1,0 | 0,2 | 0,15 |
| СЧ 30 | 300 | 260 | 3,0...3,2 | 1,3...1,9 | 0,7...1,0 | 0,2 | 0,12 |
| СЧ 35 | 350 | 275 | 2,9...3,0 | 1,2...1,5 | 0,7...1,1 | 0,2 | 0,12 |

До сірих чавунів належать також високоміцні і леговані чавуни.

Особливістю *високоміцного (модифікованого) чавуну* є куляста форма включень графіту, рівномірно розподіленого в його структурі. При отриманні високоміцного чавуну перед його розливанням в розплав вводять домішки магнію або церію. Разом з високою міцністю високоміцний чавун має і певну пластичність.

Високоміцні чавуни в багатьох виробках і конструкціях ефективно замінюють сталь. З них виготовляють зубчасті колеса, колінчасті вали двигунів, прокатні валки та інші деталі, що працюють під дією змінних напружень і ударних навантажень.

До високоміцних чавунів належить також *чавун з вермикулярним графітом*. Особливістю його структури є те, що кожна частинка кулястого графіту росте з окремого центру кристалізації. Для нього характерні, поряд з високою міцністю, і більш високі ливарні властивості (низька температура кристалізації,

текучість у рідкому стані, мала усадка), що дозволяє отримувати вироби складної форми, в тому числі тонкостінні, що витримують значні силові і теплові навантаження.

Для підвищення експлуатаційних характеристик і надання чавуну спеціальних властивостей (жароміцності, зносостійкості, корозійної стійкості, немагнітності та ін.) до його складу вводять легуючі елементи (Cu, Al, Ni, Cr, W, Ti, Mo та ін.). *Леговані чавуни* поділяють на класи: нікелеві, хромисті, алюмінієві та ін. Їх застосовують для виготовлення деталей машин з підвищеними механічними властивостями, що працюють в агресивних середовищах.

Спеціальні чавуни або *феросплави* мають підвищений вміст кремнію або марганцю (феросиліцій, феромарганець). Ці чавуни застосовуються при плавлі сталі для її розкислення, тобто видалення зі сталі шкідливої домішки – кисню.

Білий чавун у зв'язку з тим, що вуглець в ньому знаходиться в вигляді карбіду заліза – цементиту характеризується високою твердістю і крихкістю, поганою оброблюваністю ріжучими інструментами. Білий чавун застосовують для отримання ковкого чавуну і сталі.

Ковкий чавун отримують після тривалого відпалу білого чавуну при високих температурах, коли цементит майже повністю розпадається з виділенням вільного вуглецю у вигляді графіту пластинчастої форми. На відміну від сірих, ковкі чавуни є більш міцними і пластичними, легше обробляються.

11.6. Сплави кольорових металів

У різних областях техніки широко застосовують сплави з кольорових металів, які на відміну від залізовуглецевих сплавів мають більш високу пластичність при звичайній температурі, велику стійкість до корозії, тепло- і електропровідність, нижчу температуру плавлення. У будівництві найширше застосовують *алюмінієві сплави*. Діаграма стану ливарних і деформованих алюмінієвих сплавів наведена на рис. 11.13.

Алюмінієві сплави характеризуються високою питомою міцністю, здатністю чинити опір інерційним і динамічним навантаженням, гарною технологічністю. Границя міцності ряду

сплавів досягає 500...700 МПа, їх питома міцність наближається до питомої міцності високоміцних сталей.

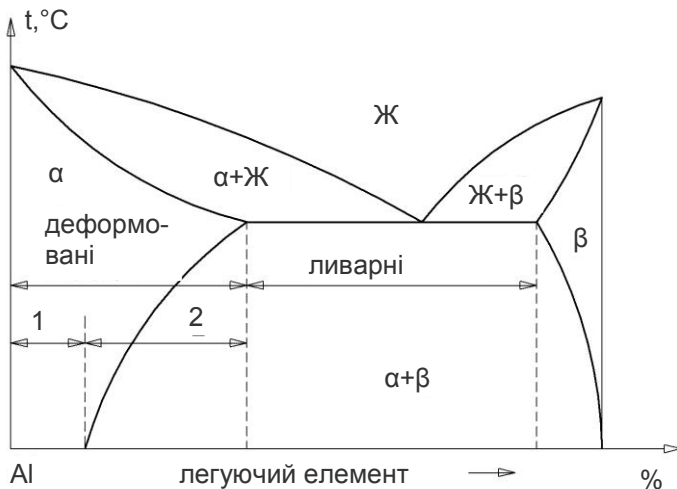


Рис. 11.13. Діаграма стану алюмінієвих сплавів:

1 – деформовані, сплави, що термічно не зміцнюються;

2 – деформовані сплави, що термічно зміцнюються;

Ж – розплав; α, β – модифікації сплавів

Алюмінієві сплави класифікують за технологією виготовлення виробів на:

такі, що деформуються, вироби з яких отримують методами горячої або холодної пластичної деформації;

ливарні, вироби з яких отримують методами лиття;

спечені, вироби з яких отримують методами порошкової металургії.

За здатністю зміцнюватись термічною обробкою сплави, що деформуються, поділяють на такі, що термічно зміцнюються і такі, що не зміцнюються. Для зміцнення алюмінієвих сплавів застосовують загартування і старіння, а для усунення нерівноважних структур і деформаційних дефектів будови, що знижують пластичність сплавів – відпал.

Найбільше практичне застосування отримали алюмінієві сплави наступних видів: алюмінієво-марганцеві, алюмінієво-магнієві (магналії), алюмінієво-мідно-магнієві (дюралюміні),

алюмінієво-магнієво-кремнієві (авіалії) і алюмінієво-цинко-магнієві, а також алюмінієво-кремнієві (силуміни).

Алюмінієво-марганцеві (АМц) і *алюмінієво-магнієві* (АМг) сплави належать до сплавів, які не деформуються і не зміцнюються при термічній обробці. Вони мають високу корозійну стійкість, добре зварюються різними видами зварювання. Профілі з них постачаються у відпаленому або гарячопресованому стані. Алюмінієво-магнієві сплави – магналії є найбільш легкими і корозійностійкими алюмінієвими сплавами. Їх широко застосовують для зварних і клепаних деталей конструкцій, що працюють у морській воді і в умовах вологої атмосфери, для вітражів, перегородок, дверей, віконних рам та ін. Сплави системи Al-Mg легуються малими добавками берилію, титану і цирконію, що сприяє поліпшенню їх механічних властивостей за рахунок зменшення інтервалу кристалізації. У промислових сплавах магній міститься в межах від 0,5 до 12...13%. Він утворює з алюмінієм твердий розчин, крім того, починаючи з концентрації 1,4% Mg, відбувається виділення вторинної фази MgAl. Також алюмінієво-марганцеві, алюмінієво-магнієві сплави використовуються у відпаленому стані.

Деяке підвищення міцності виробів зі сплавів, що не зміцнюються термічною обробкою, досягається при холодній пластичній деформації шляхом нагартовки (різновид наклепу).

Можливий вміст марганцю і магнію у сплавах, що не піддаються термічній обробці, і їх механічні властивості наведені в табл. 11.8.

До найбільш широко застосовуваних алюмінієвих сплавів, що деформуються, зміцнених термічною обробкою, належать дюралюміні та авіалі. Такі сплави містять у своєму складі по тричотири, а іноді і більше компонентів.

У найбільш типових алюмінієвих сплавах, що деформуються, типу *дюралюмінію* міститься від 2,2 до 5,2% Cu, 1,75% Mg, 1% Si, 1% Fe и 1% Mn. Марки дюралюмінію позначаються буквою Д з натушною цифрою – умовним номером сплаву, наприклад Д₁, Д₁₆, Д₁₈ та ін. З підвищенням номера сплаву збільшується його механічна міцність. З метою додаткового підвищення корозійної стійкості на листи дюралюмінію наносять тонкий шар чистого алюмінію.

Таблиця 11.8

Вміст Mn та Mg і механічні властивості алюмінієвих сплавів,
що не піддаються термічній обробці

| Сплав | Вміст елементів, % | | Механічні властивості | | |
|-------|--------------------|-----------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | Mn | Mg | Тимчасовий опір, МПа | Границя текучості, МПа | Відносне видовження, % |
| АМц | 1,0...1,6 | - | 130 | 50 | 23 |
| АМг2 | 0,2...0,6 | 1,8...2,8 | 200 | 100 | 23 |
| АМг3 | 0,3...0,6 | 3,2...3,8 | 220 | 110 | 20 |
| АМг5 | 0,3...0,6 | 4,8...5,8 | 300 | 150 | 20 |
| АМг6 | 0,5...0,8 | 5,8...6,8 | 340 | 170 | 18 |

Сплави алюмінію з магнієм та кремнієм – *авіали* мають високу пластичність, зварюваність та корозійну стійкість, хоча поступаються за міцністю дюралюмінам.

Ковочні сплави (АК) характеризуються гарною пластичністю і задовільною міцністю. За хімічним складом вони близькі до дюралюмінію, хоча вміст кремнію в них вищий.

Високоміцні сплави менш пластичні, ніж дюралюміній. Їх марки позначають буквою “В” з умовним номером (наприклад, В95). Найбільшою мірою впливають на міцність алюмінію легуючі домішки цинку і магнію. Незначне легування марганцем і хромом істотно підвищує корозійну стійкість.

Жароміцні сплави зберігають свої механічні властивості до температури 300° С. Їх додатково легують такими елементами як залізо, нікель і титан.

Хімічний склад і механічні властивості деяких алюмінієвих сплавів, що деформуються, наведені в табл. 11.9 і 11.10.

Крім алюмінієвих сплавів у будівництві застосовують мідні сплави – латунь і бронзу. У *латуні* основним легуючим елементом є цинк (до 45%), а в *бронзі* – олово, алюміній, кремній та інші елементи. При маркуванні бронзи і латуні вказується їх склад. Наприклад, алюмінієва бронза, що містить 8...10% Al і 2...4% Fe, маркується так: БрАЖ9-4. У простій латуні вказується вміст міді (Л80, Л70 та ін.), у легованій – і легуючих елементів.

Таблиця 11.9

Хімічний склад деяких алюмінієвих сплавів, що деформуються

| Сплав | Вміст елементів, % | | | | |
|--------------------------------|--------------------|------------|-------------|-----------|--|
| | Си | Mg | Mn | Si | Інші елементи |
| Дюралюміні | | | | | |
| Д1 | 3,8...4,8 | 0,4...0,8 | 0,4...0,8 | - | - |
| Д6 | 3,8...4,9 | 1,2...1,8 | 0,3...0,9 | - | - |
| Сплав авіаль | | | | | |
| АВ | 0,1...0,5 | 0,45...0,9 | 0,15...0,35 | 0,5...1,2 | - |
| Високоміцний алюмінієвий сплав | | | | | |
| В95 | 1,4...2,0 | 1,8...2,8 | 0,2...0,6 | - | 5...7 Zn 0.1...0.25 Cr |
| Ковочні алюмінієві сплави | | | | | |
| АК6 | 1,5...2,6 | 0,4...0,8 | 0,4...0,8 | 0,7...1,2 | - |
| АК8 | 3,9...4,8 | 0,4...0,8 | 0,4...1,0 | 0,6...1,2 | - |
| Жароміцні алюмінієві сплави | | | | | |
| АК4-1 | 1,9...2,5 | 1,4...1,8 | - | 0,35 | 0,8...1,4 Fe 0.8...1.4 Ni 0.02...0.1Ti |
| Д20 | 6...7 | - | 0,4...0,8 | - | 0,1...0,2Ti |

Таблиця 11.10

Механічні властивості деяких алюмінієвих сплавів, що деформуються після загартування та старіння

| Марки сплаву | Границя текучості, МПа, $\sigma_{0.2}$ | Тимчасовий опір, МПа, σ_b | Відносне видовження, %, δ |
|--------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|
| Дюралюміні | | | |
| Д1 | 320 | 490 | 14 |
| Д16 | 400 | 540 | 11 |
| Сплав авіаль | | | |
| АВ | 200 | 260 | 8 |
| Високоміцний алюмінієвий сплав | | | |
| В95 | 530...550 | 560...600 | 8 |
| Ковочні алюмінієві сплави | | | |
| АК6 | 300 | 420 | 12 |
| АК8 | 380 | 480 | 10 |
| Жароміцні алюмінієві сплави | | | |
| АК4-1 | 280 | 430 | 13 |
| Д20 | 250 | 400 | 12 |

З ливарних алюмінієвих сплавів поширені *силуміни* – сплави алюмінію з кремнієм, що додається в кількості від 4 до 13%.

До найбільш легких конструкційних матеріалів належать *магнієві сплави* (густина магнію 1,7 г/см³). Як і алюмінієві сплави, їх поділяють на такі, що деформуються (МА) та ливарні (МЛ). Низька густина у поєднанні з високою міцністю і корозійною стійкістю характерна також для *титанових сплавів*.

11.7. Корозія металів

Корозія (лат. *corrosio* – роз’їдання) – це поступове руйнування металів внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії їх із зовнішнім середовищем.

Хімічна корозія металів спостерігається у сухих газах та неелектролітах. У першому випадку метали руйнуються, взаємодіючи з газами та парами при температурі понад 100° С (окислення металу під час нагрівання, корозія пічної арматури, лопатей парових і газових турбін), у другому – корозія відбувається у нафті, бензині, мастилах тощо.

Найбільше метали руйнуються внаслідок *електрохімічної корозії*, тобто під дією електролітів – водних розчинів солей, кислот і лугів. Цей вид корозії відбувається в атмосферних умовах, при дії морських, річкових, ґрунтових та інших вод.

На поверхні металу при контакті з електролітом утворюються мікрогальванічні елементи, при роботі яких розчиняється матеріал анода і надлишкові електрони переміщуються до катода (рис. 11.14).

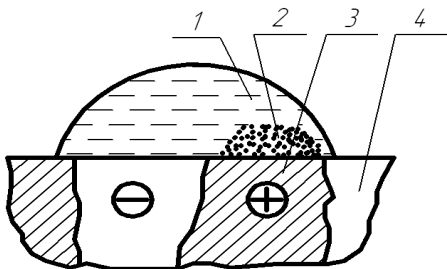


Рис. 11.14. Схема електрохімічної корозії сталі:

- 1 – вода; 2 – продукти корозії;
3 – цементит; 4 – ферит

Утворення мікрогальванічних елементів пояснюється неоднорідністю металів, наявністю в них структурних ділянок з різними електродними потенціалами, а також неоднорідністю середовища. В залізобетонних конструкціях, наприклад, анодом зазвичай є ферит, а катодом – цементит або неметалеві включення.

Особливо інтенсивно відбувається електрохімічна корозія при періодичному впливі електроліту на метал, наприклад, у разі попереминого зволоження та висушування металевих конструкцій гідротехнічних споруд.

Корозія металів прискорюється під дією електричного струму. *Електрокорозія* металів відбувається при підключенні конструкції до додаткового джерела струму, наприклад, якщо проходить трубопровід несучих трамвайних рейок.

Активному протіканню процесу корозії сприяє вуглекислий та сірчистий гази, хлорид водню та хлористі солі.

Найефективніше підвищують корозійну стійкість сталей добавки нікелю, хрому, фосфору і особливо міді; негативно впливає марганець. Поширеним методом підвищення корозійної стійкості будівельних сталей є легування їх 0,2...0,4% Cu, при цьому стійкість проти корозії зростає на 20...30%.

Метали захищають від корозії, застосовуючи лакофарбові, неорганічні неметалеві та металеві покриття. Ефективні лакофарбові покриття розроблені на основі синтетичних полімерів. До *неметалевих неорганічних покриттів* належать найрізноманітніші захисні плівки: оксидні, фосфатні, цементні, азбестоцементні, емалеві та інші.

Металеві покриття отримують нанесенням на поверхню виробів тонкої плівки з іншого металу. Їх розрізняють за механізмом захисної дії (анодні та катодні), а також за способом нанесення (гальванічні, металізаційні, нанесені з розплаву або вакуумним насиченням тощо). Анодне покриття характерне тим, що його електродний потенціал більш від'ємний, ніж у металі, який воно захищає. У разі пошкодження покриття руйнується з більшою швидкістю, виконуючи протекторну роль щодо основного металу. Для анодних покриттів сталі призначені переважно цинк і алюміній, для катодних — мідь, олово, нікель та ін. Якщо порушуються анодні покриття, то їхня захисна дія зникає.

Термін служби покриттів становить 25...50 років. Вони дають змогу забезпечити заміну високолегованих сталей низьколегованими, захист сталі у атмосферних умовах і при високій температурі, у морській воді тощо. Серед кольорових металів для покриттів найперспективнішим є алюміній. Наносять захисні плівки з алюмінію та його сплавів за допомогою електродугових

металізаційних апаратів, випаровуванням у вакуумі, електролітичним осадженням, плазмовим та лазерним напиленням.

Активним методом захисту від корозії є *електрохімічний метод*. Він ґрунтується на зміні електрохімічного потенціалу конструкції завдяки поляризації її постійним струмом від зовнішнього джерела або від протектора (рис. 11.15).

При *протекторному захисті* до металу, який захищають від корозії, під'єднують цинкові протектори-аноди, які дають змогу захистити від корозії цінну конструкцію. Сталеві конструкції опор ЛЕП, електроконтактної мережі, трубопроводів обладнують протекторами у вигляді пластин з цинку, алюмінієво-цинкових або магнієвих сплавів.

Для захисту від корозії морських гідротехнічних споруд, магістральних трубопроводів та інших відповідальних конструкцій використовують також катодний захист. У цьому випадку конструкцію, яку захищають, під'єднують до від'ємного полюса постійного джерела струму і сталь виконує роль катода.

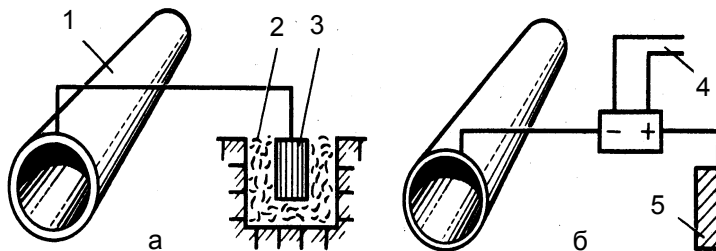


Рис. 11.15. Захист трубопроводу від корозії:

а – протекторний; б – катодний; 1 – труба; 2 – засипка;
3 – протектор; 4 – джерело струму; 5 – метал

Швидкість корозії металів знижують за допомогою добавок *інгібіторів та пасиваторів*. Успішно гальмують корозійний процес у нейтральних та лужних середовищах сильні окислювачі – солі лужних та лужноземельних металів (хромати, нітрати та ін.). Використання добавок (зокрема нітрит-нітрат кальцію) ефективне при захисті від корозії сталеної арматури в залізобетоні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алимов Л. А., Воронин В. В. Строительные материалы. М. : Академия, 2012. 320 с.
2. Ахвердов И. Н. Теоретические основы бетоноведения. Мн.: Вища школа, 1991. 188 с.
3. Баженов Ю. М. Технология бетона. М. : АСВ, 2007. 528 с.
4. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М. : Технороект, 1998. 768 с.
5. Большаков В. И., Дворкин Л. И. Строительное материаловедение. Днепропетровск : Днепр-VAL, 2004. 677 с.
6. Бут Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов. М. : Высшая школа, 1980. 472 с.
7. Бут Ю. М., Тимашев В. В. Портландцемент. М. : Стройиздат, 1974. 326 с.
8. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. М. : Стройиздат, 1984. 255 с.
9. Волокитин Т. Т., Гузеев В.В. Физико-химические основы строительного материаловедения. М. : АСВ, 2004. 192 с.
10. Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. К. : Высшая школа, 1976. 365 с.
11. Горчаков Г. И., Баженов Ю. М. Строительные материалы. М. : Стройиздат, 1986. 688 с.
12. Дворкин Л. Й., Дворкин О. Л. Основы бетоноведения : навч. посіб. К. : Основа, 2007. 613 с.
13. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие. Ростов н/Д : Феникс, 2007. 368 с.
14. Дворкин Л. Й., Дворкин О. Л. Бетони і будівельні розчини : підручник. Київ : "Основа", 2008. 613 с.
15. Дворкин Л. И. и др. Практическое бетоноведение в вопросах и ответах : справочное пособие. С-Пб. : Стройбетон, 2008. 328 с.
16. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Справочник по строительному материаловедению. М. : Ифра-Инженерия, 2010. 472 с.
17. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. М. : Инфра-Инженерия, 2011. 544 с.

18. Дворкин Л. И., Дворкін О. Л. Специальные бетоны. М. : Инфра-Инженерия, 2012. 368 с.
19. Дворкин Л. И., Дворкін О. Л. Строительное материаловедение. М. : Инфра-Инженерия, 2013. 830 с.
20. Дворкин Л. И., Дворкін О. Л. Испытания бетонов и растворов. Проектирование их составов. М. : Инфра-Инженерия, 2014. 432 с.
21. Дворкин Л. И., Дворкін О. Л. Расчетное прогнозирование свойств и проектирование составов бетона. М. : Инфра-Инженерия, 2015. 386 с.
22. Дворкін Л. Й., Лаповська С. Д. Будівельне матеріалознавство : підручник. Рівне : НУВГП, 2016. 448 с.
23. Дворкін Л. Й. Бетони спеціального призначення. Київ : Кондор, 2017. 352 с.
24. Дворкін Л. Й. Проектування складів бетонів (методи, приклади, вправи). К. : Кондор – Видавництво, 2018. 616 с.
25. Кривенко П. В., Пушкарева Б. К. и др. Строительное материаловедение. К. : Основа, 2007. 704 с.
26. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. М. : Высшая школа, 1989. 383 с.
27. Микульский В. Г., Сахаров Г. П. и др. Строительные материалы (Материаловедение. Технология конструкционных материалов). М. : АСВ, 2007. 520 с.
28. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов. М. : Стройиздат, 1988. 304 с.
29. Невилль А. М. Свойства бетона. // Пер. с англ. М. : Стройиздат, 1972. 344 с.
30. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение. М. : Стройиздат, 1986. 278 с.
31. Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М. : Стройиздат, 1983. 279 с.
32. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / под ред. Л. Г. Шпыновой. Львов : Высшая школа, 1981. 160 с.
33. Шейкин А. Е., Чеховский Ю. В., Бруссер М. И. Структура и

- свойства цементных бетонов. М. : Стройиздат, 1979. 344 с.
34. Dvorkin L., Nwaubani S, Dvorkin O. Construction Materials. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010. p. 409.
 35. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Mathematical Experiments Planning in Concrete Technology. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2012. p. 172 p.
 36. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Multi-Parametric Concrete Compositions Design. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2013. p. 223.
 37. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Construction materials Based on Industial Waste Products. Nova scitnce publishers, 2016. p. 242.
 38. L. Dvorkin, V. Bolshakov. Structure and Properties of Building Materials. Trans Tech Publication ine, Zurich, 2016, p. 220.
 39. Dvorkin L., V. Zhitkovsky, Y. Ribakov. Concrete and Mortar Production Using Stone Sifting. CRC Press Taylor and Frensis group, 2018. p. 158.